



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Projektträger für Umweltchemikalien

**Methoden zur  
ökotoxikologischen Bewertung  
von Chemikalien**

**Band 2:**

**Böden und Modellsysteme  
Arbeitsgemeinschaft  
„Böden und Chemikalien“  
Bericht 1979-1983**

Herausgeber

F. Führ

H.-M. Biehl

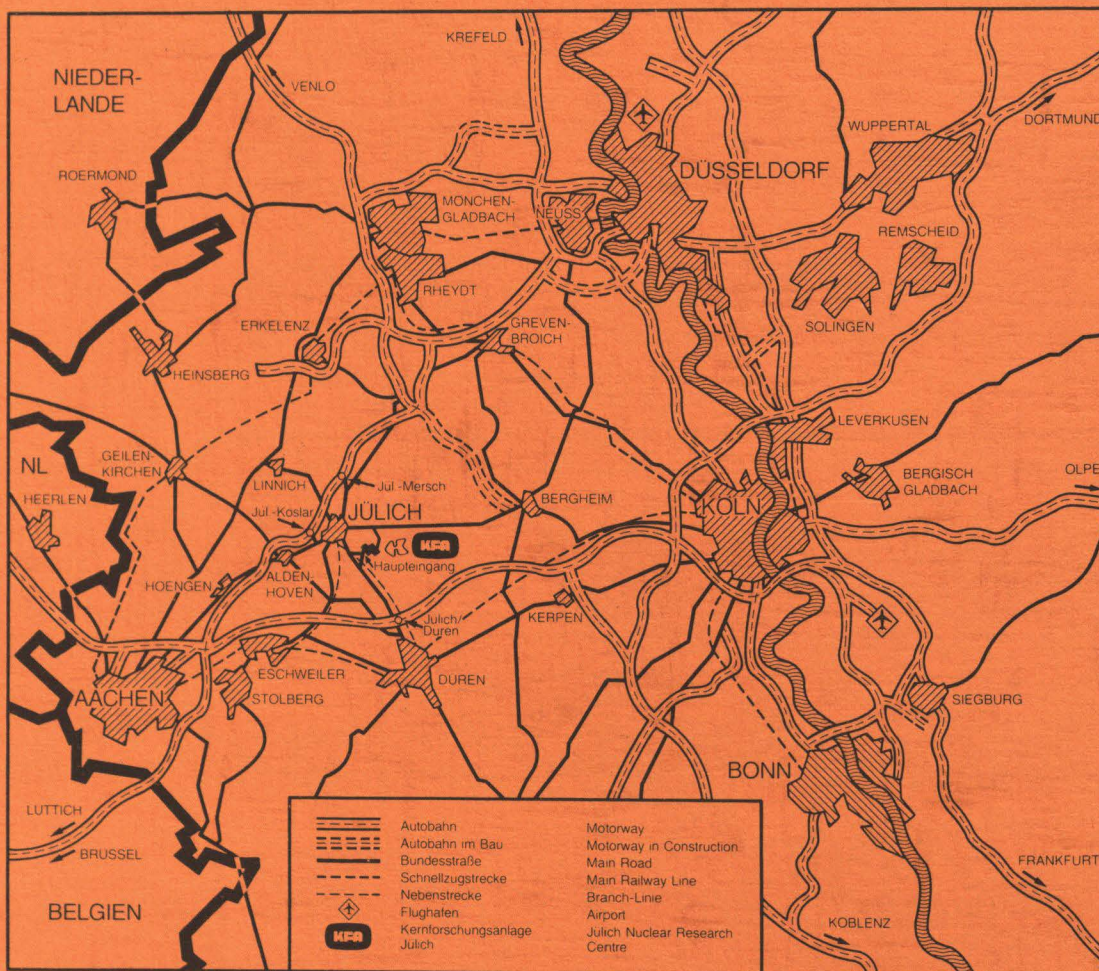
W. Thielert

**Jül - Spez - 224**

**Oktober 1983**

ISSN 0343-7639





Als Manuskript gedruckt

# **Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 224**

Projektträger Umweltchemikalien Jül - Spez -224

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)  
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d



# **Methoden zur ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien**

**Band 2:**

**Böden und Modellsysteme  
Arbeitsgemeinschaft  
„Böden und Chemikalien“  
Bericht 1979-1983**

Herausgeber

F. Führ

H.-M. Biehl

W. Thielert

## Kurzfassung

Seit 1978 fördert der BMFT "Methoden zur Ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien". Im Ökosystem stellt der Boden die große Senke für Umweltchemikalien dar. In einer Arbeitsgruppe haben sich verschiedene Laboratorien zusammengeschlossen, um Testmethoden zum Studium des Abbaus, der Akkumulation und der Wirkung im Boden zu evaluieren und zu standardisieren.

In fünf Forschungsberichten werden Ergebnisse aus 4 Forschungsjahren zu Sorption, Translokation und Abbau von Chemikalien in fünfzehn Böden der Bundesrepublik vorgestellt. Teilweise werden Laborergebnisse mit Freilanduntersuchungen verglichen. Als Testchemikalien dienten Cd-, Hg-, Cr- und Se-Verbindungen, die Herbizide 2,4,5-T und Pichloram, das Tensid LAS, polychlorierte Biphenyle (PCB) sowie flüchtige halogenorganische Verbindungen. Aus den Ergebnissen werden Vorschläge für standardisierte Testmethoden abgeleitet.

## Summary

The Minister of Science and Technology supports research in the field of "methods to evaluate ecotoxicological effects of chemicals". In the ecosystem the soil is the major sink for environmental chemicals. In a coordinated programme several laboratories have conducted research to evaluate and standardize different methods to study degradation, accumulation and effects of chemicals in the soil.

Results from a four year study are presented in five reports on adsorption/desorption, translocation and degradation of chemicals in 15 soils of the Federal Republic of Germany. Partially laboratory results are compared with data achieved in field studies. The following test chemicals have been included in the programme: Cd-, Hg-, Cr-, and Se-compounds, the herbicides 2,4,5-T, and pichloram, the tenside LAS, PCB as well as halogenorganic compounds. On the basis of the results standardized test methods are proposed.

## Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Liste der eingesetzten Referenzchemikalien	4
3.	Projektübersichten	5
3.1	Finanzübersicht	5
3.2	Thematische Übersicht	6
4.	Forschungsberichte "Böden und Modellsysteme" der Arbeitsgemeinschaft "Böden und Chemikalien" Methoden zur Prognostizierung der ökotoxikolo- gischen Auswirkung von Chemikalien in Böden	7
4.1	Ziel	7
4.2	Darstellung der getesteten Chemikalien	
4.3	Eigenschaften der Testböden	8
4.4	Methoden	19
4.5	H.-P. Blume, H.-W. Döring, N. Litz, M. Thiele; Berlin Verhalten des Herbizides 2,4,5-T und des Tensids LAS in Böden	22
4.6	E. Schlichting, L. Monn, H.K. Klendgen, G. Spohn; Stuttgart-Hohenheim Bindung, Aufnahme und Bewegung von Schwer- metallen in bzw. aus Böden	43
4.7	H. Scharpenseel, H. Krogmann, V. Maaß; Hamburg Verhalten von PCB und Picloram in Böden	61
4.8	G. Milde, P. Friesel, V. Neumayr; Berlin Verhalten flüchtiger halogenorganischer Stoffe in Böden auch im Hinblick auf Grundwassergefährdungen	73
4.9	G. Brümmer, G. Welp; Kiel Ermittlung des Non-Effect-Levels von Um- weltchemikalien mit Hilfe eines Mikroor- ganismentests	92
4.10	Testvorschläge und Stufenplan ihres Ein- satzes	100
4.11	Vorschläge für Testbodenproben und deren Auswahl	104
4.12	Literatur	106

## 1. Einleitung

Der vorliegende Bericht enthält Ergebnisse des Forschungsprogramms "Methoden zur Ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien". Dieses wurde 1977 gemeinsam von dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) und dem Bundesminister des Inneren (vertreten durch das Umweltbundesamt) ausgeschrieben und wird seit 1978 durch den BMFT finanziert. Allgemeines Förderziel ist die Entwicklung von Methoden zur Erfassung, Bewertung und Kontrolle von chemischen Umweltbelastungen, damit Schäden und Nachteile aus menschlichen Eingriffen in ökologische Systeme reduziert werden können. Daraus leiten sich die beiden Teilaufgaben des Projektes ab:

- Prüfmethoden und -verfahren zur Feststellung der lokalen und allgemeinen Umweltbelastung durch Chemikalien und
- Modelle zur Planung und Überwachung von ökologischen Systemen zu entwickeln.

Das Forschungsprogramm wurde begleitend zu der Chemikaliengesetzgebung in der Bundesrepublik Deutschland und ähnlichen Aktivitäten der Europäischen Gemeinschaft konzipiert. Im Hinblick auf die hierin vorgesehene Bewertung der Umweltgefährlichkeit von "neuen Stoffen" sollten im Rahmen des Projektes neue Teststrategien und -methoden zur Abschätzung der Umweltwirkungen von Chemikalien erarbeitet und gleichzeitig bekannte Verfahren verbessert, vereinfacht und standardisiert werden.

Das Umweltverhalten von Chemikalien wird durch eine Vielzahl an Eigenschaften bestimmt. Die Arbeiten befassen sich daher mit einem breiten Spektrum von unter dem Begriff "Ökotoxikologie" subsumierten Verhaltensmustern. Diese reichen von der Toxizität, Abbaubarkeit/Persistenz und Akkumulation bis zur Verlagerung innerhalb und zwischen verschiedenen Umweltkompartimenten. Dementsprechend werden spezifische Ausschnitte aus aquatischen und terrestrischen Lebensräumen sowie der Atmosphäre betrachtet. Innerhalb dieser Kompartimente werden biotische und abiotische Wechselwirkungen untereinander und zwischen Umweltchemikalien anhand verschiedener Testgrößen untersucht.

Mit den vielfältigen experimentellen Ansätzen sollen folgende Aufgaben gelöst werden:

- Entwicklung, Verbesserung, Vereinfachung und Standardisierung von Prüfverfahren mit dem Ziel,
- den Aussagewert einer Methode exakt abzugrenzen, da jede Methode nur einen Ausschnitt aus einem Verhaltensmuster simuliert,
- verschiedene, voneinander unabhängige Untersuchungsverfahren (zur Ermittlung derselben Eigenschaft) zu vergleichen,
- die ökologische Relevanz von Teststrategien und -methoden zu ermitteln.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Einzelvorhaben zu erreichen, wurden 1978 von einem ad-hoc Ausschuß des BMFT beim Projektträger 26 Referenzchemikalien ausgewählt (s. Tab. Seite 4). Zumindest thematisch aneinandergrenzende Vorhaben werden so durch Bearbeitung gleicher Chemikalien verbunden, um damit

- die im Hinblick auf die genannte Zielsetzung erforderliche Vergleichbarkeit der Vorhaben zu erreichen,
- einen Gesamtüberblick und vertiefte Informationen über das Verhalten einer Chemikalie zu gewinnen, indem die Ergebnisse nach dem Prinzip von Testbatterien aneinandergereiht werden können,
- Hinweise auf Zusammenhänge zwischen physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften und dem Verhalten von Chemikalien in der Umwelt zu erhalten,
- einen Beitrag zur Lösung der Probleme, die bei der Prüfung "neuer Chemikalien" nach dem Chemikaliengesetz und dessen Ausführungsverordnungen entstehen, zu leisten.

Im Band 1 der Methoden zur Ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien wurden Ergebnisse aus Untersuchungen zum Abbauverhalten, zur Bioakkumulation und Elimination von Chemikalien in verschiedenen aquatischen Systemen vorgestellt. Im vorliegenden Band 2 werden fünf abgeschlossene Arbeiten aus dem Themenbereich "Böden und Modellsysteme" zusammengefaßt. Beide Berichte sind bei der Zentralbibliothek der KFA-Jülich GmbH, Postfach 1913, D-5170 Jülich 1 erhältlich.

Die Thematik und der Stand der noch laufenden Vorhaben ist dem jährlich vom Projektträger zusammengestellten Projektbericht zu entnehmen. Dieser enthält Kurzberichte der Themenbereiche "Aquatische Systeme", "Terrestrische Ökosysteme", "Pflanzliche Zellkulturen und isolierte Pflanzenzellen", "Böden und Modellsysteme" und "Photochemischer Abbau".

Der einleitenden Finanzierungsübersicht sind Förderungszeitraum und Bewilligungssumme der im vorliegenden Bericht zusammengefaßten Vorhaben zu entnehmen.



Liste der als Referenzchemikalien ausgewählten  
Substanzen<sup>1)</sup>

SYSTEMATISCHE BEZEICHNUNG	ABK. u. ANDERE CHEM. BEZEICHNUNG
Hexachlorbenzol	HCB, Perchlorbenzol
1.1.1-Trichlor-2.2-bis (4-chlorphenyl)-äthan	DDT, Dichlor-diphenyl-trichlor- äthan
1.1-Dichlor-2.2-bis (4-chlorphenyl)-äthan	DDD, Tetrachlordiphenyläthan
1.1-Dichlor-2.2-bis (4-chlorphenyl)-äthylen	DDE, 1,1-bis-(4-chlorphenyl- äthan
Di-(2-äthylhexyl)-phthalat	DOP
Carbonyldiamid	Harnstoff
Perylen	
Fluoranthren	
Benzol	
Toluol	
Phenol	
2-Nitrophenol; 4-Nitrophenol	
Pentachlorphenol	PCP
Anilin	
p-Chloranilin	
Na-Dodekylbenzolsulfonat	LAS, Marlon A <sup>R</sup> ca. 12 Typen
Dichlorphenoxyessigsäure	2,4-D
Trichlorphenoxyessigsäure	2,4,5-T
2-Äthylamino-4-chlor-6- (2-propyl-amino)-1.3.5-triazin	Atrazin
HgCl <sub>2</sub>	
Methanol	
Äthylacetat	
Trichloräthylen	
Äthylen	
1,2,4-Trichlorbenzol	

<sup>1)</sup> B. Scheele, Chemosphere 9, 293-309, 1980

### 3.1 Finanzübersicht

KENN- ZEICHEN	DURCHFÜHRENDE STELLE VORHABENLEITER	THEMA	FÖRDERSUMME IN TDM JAHR GESAMT	LAUFZEIT
03 7203	T.U. Berlin H.-P. BLUME	Bindung, Abbau und Bewegung von Chemikalien in Böden.	1979: 130.900      490.800 1980: 118.100 1981: 117.600 1982: 124.200	01.01.79 - 31.12.82
03 7212	Universität Hohenheim E. SCHLICHTING	Bindung, Aufnahme und Bewe- gung von Chemikalien in bzw. aus Böden	1979: 115.900      434.800 1980: 83.500 1981: 123.200 1982: 138.100	01.01.79 - 31.12.82
03 7215	Universität Hamburg H.W. SCHARPENSEEL	Polichlorierte Biphenyle und Steinkohlenteeröl im Boden; An- und Abreicherung	1979: 206.200      623.000 1980: 142.000 1981: 77.800 1982: 187.000 1983: 10.000	01.01.79 - 31.03.83
03 7210	Bundesgesundheitsamt Berlin G. MILDE	Beeinflussung der Grundwas- serqualität durch Umwelt- chemikalien im Oberflächen- wasser und im Boden	1979: 51.200      449.500 1980: 112.700 1981: 147.500 1982: 138.100	01.11.79 - 31.12.82
03 7276	Universität Kiel G. BRÜMMER	Ermittlung des "Non-Effect- Levels" von Umweltchemikalien für verschiedene Böden mit Hilfe eines Mikroorganismen- tests	1981: 83.300      224.100 1982: 41.900 1983: 75.500 1984: 23.400	01.07.81 - 30.06.84

### 3.2 Thematische Übersicht

Kenn- zeichen	Problemstellung	(Referenz-) Chemikalien	Seite
O3 7203	Verhalten des Herbizides 2,4,5-T und des Tensids LAS in Böden	2,4,5-T; LAS	
O3 7212	Bindung, Aufnahme und Be- wegung von Schwermetallen in bzw. aus Böden	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{HgCl}_2$ ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; $\text{Na}_2\text{SeO}_3$	
O3 7215	Verhalten von PCB und Picloram in Böden	PCB; Picloram	
O3 7210	Verhalten flüchtiger halo- genorganischer Stoffe in Boden auch im Hinblick auf Grundwassergefährdungen	Trichlorethylen; Tetrachlorethy- len; 1.1.1-Tri- chlorethan	
O3 7276	Ermittlung des "Non-Effect- Levels" von Umweltchemika- lien mit Hilfe eines Mikro- organismen tests	$\text{HgCl}_2$ ; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ; PCP; 2,4,5-T; Picloram; 2,4-D; DDT; HCB; Tri- chlorethan; LAS	



## METHODEN ZUR PROGNOSTIZIERUNG DER ÖKOTOXIKOLOGISCHEN AUSWIRKUNG VON CHEMIKALIEN IN BÖDEN

### 1. Z i e l

Böden zugeführte Chemikalien können von Bodenbestandteilen gebunden, von Bodenorganismen oder chemisch umgewandelt, von Pflanzen aufgenommen, mit Sickerwasser ausgewaschen (ggf. durch Abflußwasser abgespült) oder durch Gasaustausch verflüchtigt werden. Je stärker die Bindung oder der Abbau von Schadstoffen, desto geringer sind Wirkung auf Bodenorganismen sowie Kontamination von Nahrungspflanzen, von Grundwasser, von Oberflächenwässern oder von bodennaher Luft. In welchem Ausmaß Bindung oder Abbau stattfinden, hängt nicht nur von der Art der Chemikalien ab, sondern ebenso von den Eigenschaften des jeweiligen Standortes, d.h. von Bodenform, Witterung und standortgebundenen Organismen.

Die darüber vorliegenden Kenntnisse erlauben aber noch keine hinreichend sichere Abschätzung des Umwelt-Risikos bei Eintrag bekannter (geschweige denn neuer) Chemikalien auf den verschiedenen Standorten der Bundesrepublik. Vielmehr sind Feld-Experimente mit ausgewählten Chemikalien bestimmter physikalisch-chemischer Eigenschaften an möglichst verschiedenen Standorten nötig. Dabei ist einmal die Verteilung der in steigenden Dosen zugeführten Chemikalien auf Boden, Pflanze, Sickerwasser und Abflußwasser zu untersuchen, außerdem die Umwandlung bzw. der Abbau sowie die Bindung dieser Chemikalien an Bodenproben unterschiedlicher Tiefe und schließlich deren Wirkung auf Bodenorganismen und Bodeneigenschaften. Aus den Ergebnissen ist dann herzuleiten, welche Bindungscharakteristika am besten mit der Verteilung auf die verschiedenen Umwelt-Komponenten korrelieren und wie diese Bindung von den wichtigsten Standorteigenschaften abhängt. Auf dieser Grundlage können einfache, für Routineuntersuchungen geeignete Methoden zur Prognose der Wirkungen in Böden bei beliebiger Chemikalien: Standort-Kombination entwickelt werden.

In einer vom Bundesminister für Forschung und Technologie geförderten Arbeitsgruppe, an der die Bodenkunde-Institute in Berlin, in Hamburg, in Stuttgart-Hohenheim und in Kiel sowie das Institut für Wasser-, Boden-, Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes beteiligt waren, wurden entsprechende Forschungsarbeiten mit insgesamt 11 verschiedenen Chemikalien auf 15 verschiedenen Standorten der Bundesrepublik durchgeführt:

Chemikalien				Bodenkunde Berlin    Hamburg		WaBoLu Berlin	Bodenkunde Hohenheim							
Standorte				Herbicid 2.4.5.-T	Tensid LAS	PCB	Picloram	Tetrachlorethylen	Trichlorethylen	1.1.1-Trichlorethan	Salz			
Bodentyp		Gestein	Vegetat.								Cadmium-	Chrom-	Quecksilber-	Selen-
Berlin	Parabraunerde	Gesch.merg.	Gras	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Rostbraunerde	Gesch.sand	Wald	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Riesel-Braune.	Gesch.sand	Gras	+	+									
	Paternia-Gley	Auensand	Wald	+	+									
Hbg.	Pseudogley	Gesch.lehm	Gras			+	+							
	Braun.-Gley	Terr.sand	Gras			+	+							
	Pseudogley	Gesch.lehm	Gras	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hessen	Kalkgley	Seekreide	Wald					+	+	+				
	Braunerde	Granit-Fle.	Wald	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Moorgley	Auenlehm	Wald	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Württ.	Rendzina	Kalktuff	Gras	+	+	+	+				+	+	+	+
	Rigosol	LÖB	Gras								+	+	+	+
	Pelosol	Mergelton	Gras	+	+	+	+				+	+	+	+
	Parabraunerde	Terr.kies	Gras								+	+	+	+
	Ockerbraunerde	Ton/Sandstein	Wald	+	+	+	+				+	+	+	+

Die Chemikalien unterscheiden sich in Löslichkeit, Flüchtigkeit, Polarität, Sorbierbarkeit und Abbaubarkeit, die Standorte in Vegetation (Wald, Weidelgras-Acker), Klima (550 - 1200 mm Jahresniederschlag, 6 - 9°C Jahresmitteltemperatur) sowie Humus-, Kalk-, Ton- und Eisenoxidgehalt, pH und Redoxpotential ihrer Bodenhorizonte. Ziel war dabei, dem Gesetzgeber einfache Methoden vorzuschlagen, mit denen das Umweltverhalten von Chemikalien getestet werden kann, und zwar Sorptions/Desorptions-Versuche bzw. Perkolationsversuche zur Prognose von Bindung und Bewegung sowie Abbauprobversuche und Wirkungsversuche auf Organismen. Außerdem sollten Vorschläge für eine begrenzte Zahl von Test-Bodenproben und Teststandorten sowie einfache Methoden zum Auffinden derselben gemacht werden.

## 2. Darstellung und Begründung der benutzten Chemikalien

Verhalten und Wirkung einer Chemikalie in Boden und Grundwasser wird im wesentlichen durch folgende Eigenschaften bestimmt:

- Teilchengröße und Polarität, damit Löslichkeit in Wasser bzw. in Kohlenwasserstoffen sowie Verteilung zwischen polaren und apolaren flüssigen Phasen
- Dichte
- Ad-/Desorbierbarkeit (komplexe Eigenschaften)
- Volatilität (bei üblichen Außentemperaturen)

- Oberflächenspannungsänderung bei wässrigen Lösungen
- Stabilität gegenüber biotischen und abiotischen Prozessen.

Mit voneinander abweichenden Eigenschaften sollten die auszuwählenden Substanzen den an Referenzchemikalien zu stellenden Anforderungen entsprechen, indem sie entweder als Kalibrierungschemikalien zur internen Eichung von Untersuchungsverfahren dienen oder als Vergleichschemikalien beim Vergleich verschiedener Untersuchungsverfahren.

Ferner sollten sie unter Berücksichtigung ihrer Produktion und Anwendung als Bewertungschemikalien mit bekanntem Umweltverhalten zur Beurteilung anderer chemischer Substanzen hinsichtlich deren Umweltrelevanz infrage kommen. Nicht nur in ihrem pedologischen Verhalten sollten sie als Referenzchemikalien für andere Umweltchemikalien repräsentativ sein, sondern auch bei der Prüfung von Tests auf Durchführbarkeit und Standardisierbarkeit.

Da Bodentests weitgehend von der guten Handhabbarkeit wässriger Lösungen der zu untersuchenden Chemikalie abhängen, können derartige Untersuchungen schwer durchführbar sein, wenn die Substanzen sehr leicht flüchtig, sehr schwer löslich, mikrobiell oder chemisch leicht abbaubar sind. Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit und Stabilität bestimmen zu hohem Anteil das Stoffverhalten in Böden. Somit tragen neben Elektronendonator- und -acceptor-Verhalten Säure/Base-Funktion, Ladungsart und Ionenstärke sowie lipophiler Charakter zu Interaktionen mit Bodenkomponenten bei, wie sie z.B. hinsichtlich Ionenaustausch und Sorption bei Huminstoffen bestehen.

In welchem Umfang die geprüften Chemikalien die bezüglich ihrer Bedeutung vorgegebenen Eigenschaften erfüllen, zeigt Tab. 1. Aus ihr ist gleichermaßen ablesbar, für welche der Eigenschaften eine Verbindung als repräsentativer Vertreter angesehen werden kann.

Die von uns getroffene Stoffauswahl bietet chemische Verbindungen an, die als Vertreter wichtiger Gruppen von in Böden auftretenden Umweltchemikalien anzusehen sind. Bezüglich ihrer Eigenschaften besitzen sie die Funktion von Modellsubstanzen, können also stellvertretend für andere umweltrelevante Chemikalien als Testsubstanzen fungieren. Bei vielen Schwermetallen liegt die Grenze zwischen essentiellen und toxischen Konzentrationen bzw. letzterer Schwelle sehr niedrig, bei Menschen und Tieren oft beträchtlich niedriger als bei Pflanzen. Es gibt zahlreiche diagnostische Studien über die Verteilung der meisten Schwermetalle in - mehr oder weniger kontaminierten - Ökosystem(komponenten) und Versuche, die Verteilung auf Grund von Modellstudien zu deuten. Es fehlt



Tab. 1: Eigenschaften der bearbeiteten Substanzen hinsichtlich des Verhaltens in Böden ( $L_{H_2O}$  = Wasserlöslichkeit,  $P_D$  = Dampfdruck,  $K_p$  und  $K_{az}$  = Siedepunkte der reinen Substanz bzw. des azeotropen Gemisches mit Wasser,  $\log P_{ow}$  = Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses im Zweiphasensystem,  $C_{Oktanol}: C_{H_2O}$ ,  $P_{H_2O}/Luft$  = Konzentrationsverhältnis im Zweiphasensystem,  $C_{H_2O}: C_{Luft}$ , Agg. = Aggregatzustand;  $L_{H_2O}$ ,  $P_D$ ,  $P_{ow}$ ,  $P_{H_2O}/Luft$  und Agg. jeweils bei Raumtemperatur)

Bezeichnung bzw. Trivial- name	Formelname bzw. chem. Formel	$L_{H_2O}$ mg/l	$P_D$ mbar	$K_p$ °C	$K_{az}$ °C	$\log$ $P_{ow}$	$P_{H_2O}/$ Luft	Agg.	allgemeine Charakterisie- rung im System Wasser/Bo- den/Luft <sup>6)</sup>
Cadmium	$Cd(NO_3)_2$	$2,15 \cdot 10^5$	-8)	-8)	-8)	-8)	-8)	sol.	gut löslich, kationisch, nicht flüchtig, nicht ab- baubar
Quecksilber <sup>1)</sup>	$HgCl_2$	$6,9 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	302	-8)	4) 0,26	$4,8 \cdot 10^7$	sol.	gut löslich, kationisch, wenig flüchtig, nicht ab- baubar
Selen <sup>1)</sup>	$Na_2SeO_3$	-	-8)	685	-8)	-8)	-8)	sol.	gut löslich, anionisch, nicht flüchtig, nicht ab- baubar
Chrom	$K_2Cr_2O_7$	$1,15 \cdot 10^5$	-8)	500	-8)	-8)	-8)	sol.	gut löslich, anionisch, nicht flüchtig, nicht ab- baubar
PCB	2.3.4.5.3-Pentachlor- diphenyl	$2,7 \cdot 10^{-2}$	2) $8,8 \cdot 10^{-7}$	380	-	6	-	sol.	sehr wenig löslich, sehr lipophil, wenig flüchtig, wenig abbaubar
HCB <sup>1)</sup>	Hexachlor- benzol	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	309,4	-	6,18	5,4	sol.	sehr wenig löslich, sehr lipophil, mäßig flüchtig, sehr wenig abbaubar
DDT <sup>1)</sup>	1.1-Bis-(4-chlorphenyl)- 2.2.2-Tri- chloräthan	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	260	-	6,28	910	sol.	sehr wenig löslich, sehr lipophil, wenig flüchtig, wenig abbaubar
PCP <sup>1)</sup>	Pentachlor- phenol (bzw. Na-Salze)	20	$9,3 \cdot 10^{-5}$	3) 310	-	3,65	$2 \cdot 10^4$	sol.	wenig löslich, lipophil, wenig flüchtig, wenig ab- baubar
Trichlor- äthylen	Trichlor- äthylen	1090	76,9	86,7	73,6	3,24	2,74	liq.	mäßig löslich, lipophil, sehr flüchtig, wenig ab- baubar <sup>7)</sup>
Tetrachlor- äthylen	Tetrachlor- äthylen	160	18,9	121,0	87,1	-	1,22	liq.	mäßig löslich, lipophil, sehr flüchtig, wenig ab- baubar <sup>7)</sup>
1.1.1-Tri- chloräthan	1.1.1-Tri- chloräthan	1700	133,3	74,0	65,0	-	0,71	liq.	mäßig löslich, lipophil, sehr flüchtig, wenig ab- baubar <sup>7)</sup>
2.4.5-T	2.4.5-Tri- chlorphenoxy- essigsäure (bzw. Na-Salz)	240	$7 \cdot 10^{-9}$	3)	-	0,60	$10^8$	sol.	mäßig löslich, anionisch, nicht flüchtig, abbaubar
Picloram	4-Amino-3.5.6- Trichlorpicolin- säure (bzw. K- Salz)	430	-8)	3)	-	-	-	sol.	mäßig löslich, Aminosäure, nicht flüchtig, wenig ab- baubar
Amitrol <sup>1)</sup>	3-Amino-1.2.4- triazol	$2,8 \cdot 10^5$	-	-	-	-	-	sol.	gut löslich, nicht flüchtig kationisch, abbaubar,
Pyrazon <sup>1)</sup>	1-Phenyl-4- amino-5-chlor- pyridazin	40	-	-	-	-	-	sol.	mäßig löslich, kationisch, nicht flüchtig, abbaubar
LAS	Na-Dodecyl- benzolsulfo- nat	$4 \cdot 10^5$	-8)	-8)	-8)	0,66	-8)	5)	gut löslich, Tensid, anio- nisch, nicht flüchtig, ab- baubar

1) mit diesen Substanzen nur Einzelversuche

2) bei 35 °C

3) Zersetzung

4) n-Amylalkohol/ $H_2O$

5) pastenartig

6) Merkblätter über Referenzchemikalien, Battelle, 2. Auflage 1982

7) Herstellerangaben der Wacker-Chemie

8) Trotz fehlender Angaben kann aus den Stoffeigenschaften geschlossen werden, daß der betreffende Parameter wenig über das Verhalten der Chemikalie in Böden aussagt

aber weitgehend an Untersuchungen zur Prognose ihrer Verteilung in zunächst unkontaminierten Ökosystemen aus möglichst einfachen Laborversuchen mit deren Komponenten. Diese Prognose ist weniger schwierig bei den Elementen, die nur eine Ionenspezies bilden (z.B.  $\text{Cd}^{2+}$ ) als bei solchen, die als Ionen unterschiedlicher Art (z.B.  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ), Wertigkeit (z.B.  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) oder Ladung (z.B.  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  bzw.  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) auftreten und daher in Böden mit verschiedenen pH- und/oder Eh-Werten mehr oder weniger mobil sein können.

PCB und HCB sind hochpersistente organische Verbindungen, deren Verteilungsmuster in der Umwelt auf quasi "natürliche" Verbreitungsmechanismen hinweist, wobei primäre Quellen u.U. nicht mehr erkennbar sind. Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit bzw. ihres apolaren Lösungsverhaltens sind nur geringe Einflüsse auf Sorbenten zu erwarten. Ähnliche Eigenschaften weisen die als Lösemittel verwendeten leichtflüchtigen chlorierten Alkane und Alkene auf, wobei in Westeuropa in Grundwässern ubiquitär Konzentrationen von  $\geq 100 \text{ ng/l}$  gefunden werden. An Stellen, an denen größere Mengen gehandhabt werden, kann Grundwasser durch diese Substanzen erheblich kontaminiert werden.

LAS und andere oberflächenaktive Stoffe werden für Wasch- und Reinigungsmittel in großen Mengen produziert und nach Anwendung in die Umwelt abgegeben. Ihre abiotische Wirkung beruht im allgemeinen auf einer Minderung von Oberflächenspannungen. Pflanzenbehandlungsmittel sind Substanzen, die für die Anwendung in Böden oder in seiner unmittelbaren Nähe bestimmt sind. Picloram und 2.4.5-T wie auch HCB repräsentieren einzelne Pestizidgruppen, die sich nicht nur in ihrem Wirkungsspektrum, sondern auch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

In der vorliegenden Untersuchung wurden überwiegend Chemikalien mit dem Reinheitsgrad "p.a." eingesetzt, in Einzelfällen auch marktgängige Präparate von Pflanzenbehandlungsmitteln. Für gesonderte Untersuchungen kamen mit Radioisotopen markierte Verbindungen zum Einsatz. Das verwendete LAS war ein Stoffgemisch verschiedener Isomere.

Die vorgelegten Ergebnisse sind vor diesem methodischen Hintergrund zu sehen; dabei gilt für die Interpretation von Ergebnissen:

- Ergebnisse aus Untersuchungen (bzw. Tests) mit Chemikalien (p.a.) sind auf Industriechemikalien oder Präparate nur bedingt übertragbar; diese enthalten oft mehr und andere Begleitsubstanzen, deren Verhalten und Wirkung eine andere ökotoxikologische Beurteilung erforderlich machen kann.

- Quantitative Daten zu Abbau und Verteilung beruhen auf unterschiedlichen Arten von Meßgrößen: Meist wurden mit stoffspezifischer Analytik (GC oder AAS) ausschließlich Mengen einer einzelnen chemischen Substanz (ohne Begleitstoffe und Metabolite) erfaßt. Demgegenüber wurden in Untersuchungen mit markierten Substanzen Mengen an Radioaktivität gemessen; diese umfassen neben den reinen Substanzen auch Metabolite und Begleitstoffe der eingesetzten markierten Stoffe. Im Falle des LAS wurde darüber hinaus ein Analyseverfahren angewandt, das semispezifisch LAS und einige Umwandlungsprodukte erfaßt.

### 3. V e r s u c h s s t a n d o r t e   u n d   i h r e   E i g e n s c h a f - t e n

Die Feldversuche wurden auf 15 Standorten, die Laborversuche mit insgesamt 54 Horizontproben dieser 15 Böden durchgeführt. Standortverhältnisse und Bodenmorphologie werden im folgenden beschrieben; Eigenschaften, die für das Verhalten der Chemikalien relevant sind, sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Ausgewählt wurden als in der Bundesrepublik verbreitete Ackerböden je eine Parabraunerde aus Geschiebemergel (Profil 1) und Terrassenkies (14), ein Pseudogley aus Geschiebemergel (5) sowie je ein -entwässerter- Braunerdegley aus Geschiebemergel (7) und Terrassensand (6), die kalkfrei, aber nur mäßig sauer sind, wenig Eisenoxide enthalten und sich in ihren Humusgehalten weniger unterscheiden als in der Bodenart (Sand bis Lehm), und als Forstböden je eine sandige, stark humose und saure Braunerde aus Geschiebesand (2) und Granit (10) sowie als Feuchtokotope mit naturnaher Bestockung je ein Auengley aus kalkfreiem Auen-sand (4) und Seekreide (8).

Diese Standorte wurden ergänzt durch solche geringerer Verbreitung, aber mit besonders hohen oder geringen Gehalten an für die Bindung umweltrelevanter Chemikalien vermutlich wichtigen Komponenten, nämlich um einen sauren Moorgley aus Auenlehm unter Wald (9) und einen kalkhaltigen, humusarmen Rigosol aus Löß unter Acker (12), einen stark quell-/schrumpfenden Pelosol aus Mergelton unter Acker (13), eine an "Aktivkalk" reiche Rendzina aus Kalktuff unter Acker (11) und eine an "aktiven" Eisenoxiden reiche Ockerbraunerde aus Ton-/Sandstein unter Forst (15). Dazu kam eine durch langjährige Abwasserverrieselung mit Schwermetallen und organischen Chemikalien stark vorbelastete Braunerde aus Geschiebesand unter Wiese (3).



Tab. 2: Eigenschaften der Böden (Rg, WK und k des Gesamtbodens, das Übrige des Feinbodens; Erläuterung der Abkürzungen s. Kap. 4; Stein- bzw. Kiesgehalte s. Profilbeschreibungen)

Hor.	Tiefe cm	Rg g/cm <sup>3</sup>	% WK b.p.F 1.8	kf cm/d	kl	KAK <sub>p</sub> me/kg	KAK <sub>r</sub>	P <sub>sorb</sub> mg/kg	P <sub>fix</sub>	PCAL	C <sub>org</sub> %	C <sub>micr.</sub> ppm <sup>2)</sup>	Kalk %	Fe <sub>o</sub> o/oo	Ton %	pH CaCl <sub>2</sub>
1. Parabraunerde (Pb) aus Geschiebemerg. unter Acker (Berlin-Dahlem)																
Ap	0- 20	1.60	26	100 <sup>1)</sup>		70	56	8	7	202	1.6	580	0	1.10	8	6.4
Al	- 65	1.65	19	40 <sup>1)</sup>		20	27	30	22	50	0.18		0	0.64	5	6.5
Bt	-130	1.67	24	10 <sup>1)</sup>		83	86	113	45	17	0.13		0	0.94	19	6.6
Cc	-150	1.68	23	10 <sup>1)</sup>		14	72	127	66	10	1		11	0.73	9	7.3
2. Rostbraunerde (Ro) aus Gesch.sand unter Kiefer (Berlin-Grünwald)																
Aeh	0- 15	1.05	28	1000		160	40	271	129	25	9.6	900	0	1.30	3	3.3
Bv	- 50	1.65	20	740		25	7	256	107	20	1.6		0	0.48	2	4.0
BvC	-100	1.65	13	750		8	5	97	29	4	0.10		0	0.20	1	4.0
Cbtv	-150	1.64	8	900		8					0.16		0	0.15	1	3.9
3. Rieselbraunerde (RieBe) aus Gesch.sand unter Wiese (Berlin-Gatow)																
Ap	0- 32	1.20	27	305		84	59	0	0	319	2.6	1250	0	2.10	9	5.3
Bv	- 65	1.67	16	86		19	13	20	19	161	0.16		0	0.38	6	5.5
C	-165	1.59	6	210		12	16	16	8	98	0.06		0	0.15	5	5.6
4. Paternia-Gley (PaGl) aus Auensand unter Wald (Berlin-Albrechts-Teerofen)																
Ah	0- 20	0.85	31	300 <sup>1)</sup>		85	85	50	41	31	2.4	430	0	1.65	2	5.0
Gor	- 80	1.06	4	300 <sup>1)</sup>		18	10	28	20	35	0.11		0	0.33	2	6.5
5. Pseudogley (Pg) aus Geschiebelehm unter Acker (Hamburg-Hummelsbüttel)																
Ap	0- 30	1.37		100 <sup>1)</sup>		101	49	114	29	47	1.6		0	3.1	11	5.7
Alg	- 50	1.73	29	40 <sup>1)</sup>		55	22	147	58	4	0.2		0	1.9	7	4.9
Ag	- 70	1.70	33	40 <sup>1)</sup>		84	15	132	47	4	0.1		0	2.9	13	4.3
Btg	-100	1.70	34	5 <sup>1)</sup>		98	40	223	85	1	0.3		0	2.8	22	4.1
6. Braunerde-Gley (BeGl) aus Terr.sand unter Acker (Sachsenwaldau, Sachsenwald)																
Ap	0- 30	1.50	22	40 <sup>1)</sup>		158	110	50	0	124	1.3	770	0	2.2	3	4.5
Go	- 50	1.61	21	30 <sup>1)</sup>		44	40	142	67	8	0.4		0	2.4	4	5.2
Gro	- 80	1.65	20	200 <sup>1)</sup>		42	40	112	32	20	0.2		0	0.06	3	5.5
Gor	-100	1.70	20	20 <sup>1)</sup>		22		68	20	11	0.04		0	0.60	0.3	5.3
Gr	-120	1.59	14	40 <sup>1)</sup>		18					0.01		0	1.6	2	4.9
7. Pseudogley-Gley (PgGl) aus Gesch.lehm unter Acker (Pöhls, Stormarn)																
Agp	0- 26	1.20		100 <sup>1)</sup>		276	160	125	49	160	2.8		0	6.3	27	6.8
Bvg	- 40	1.46		80 <sup>1)</sup>		195	95	179	77	37	1.9		0	3.7	23	6.3
IIIGg	- 68	1.37		100 <sup>1)</sup>		190	111	257	165	10	1.0		0	7.2	28	6.2
IIIGo	- 90	1.64		10 <sup>1)</sup>		159	104	183	93	18	0.3		0	7.4	28	6.2
IVGo	-140		39			115	98	86	4	27	0.1		0	0.8	25	6.3
8. Kalkgley (CaGl) aus Seekreide unter Auenwald (Mörfelden, Rheintal)																
Ah	0- 13	0.92	55	100 <sup>1)</sup>		298	328	274	225	12	6.0	2500	36-	1.9	7	7.5
Goc	39- 65	1.44	50	100 <sup>1)</sup>		115	27	141	90	1	0.6		89	0.3	2	8.0
IIIGo	-100	1.75	20	100 <sup>1)</sup>		27	24	43	5	3	0.2		1	0.1	4	7.8
9. Moorgley (MoGl) aus Auenlehm unter Auenwald (Mörfelden, Rheintal)																
H	0- 20	0.34	62	300 <sup>1)</sup>		204	136	393	333	18	27	420	0	6.1	0	3.5
HA	- 30	1.37	60	100 <sup>1)</sup>		225	135	220	133	3	8.5		0	3.1	14	4.9
Gr	-100	1.45	29	100 <sup>1)</sup>		30	8	31	26	2	.1		0		32	5.6
10. Braunerde (Be) aus Fließerde/Granit unter Laubwald (Neunkirchen, Odenwald)																
Ah	0- 7	0.96	56	200 <sup>1)</sup>		116	92	320	185	23	7.5	670	0	3.3	8	3.5
Bv	15- 40	1.46	45	40 <sup>1)</sup>		53	16	331	170	3	1.4		0	2.0	10	4.1
Cv	- 60	1.57	34	100 <sup>1)</sup>		30		91	48	7	0.2		0	1.0	6	4.7
11. Rendzina (Re) aus Kalktuff unter Grünland (Unt. Lindenhof, Reutlingen)																
Ap	0- 22	1.36	40	20800 <sup>1)</sup>	3.7	215	203	240	197	69	2.0	1570 <sup>3)</sup>	60	2.1	25	7.2
C1	- 35	1.04	37	1290 <sup>1)</sup>	29	94	93	265	176	17	0.8	1150 <sup>3)</sup>	81	0.9	14	7.4
C2	- 60	1.09	36	778 <sup>1)</sup>	38	98	90	340	226	12	0.7		87	0.6	9	7.4
C3	- 90	1.08	38	155 <sup>1)</sup>	41	80	70	344	220	12	0.6		92	0.2	6	7.5
12. Rigosol (Ri) aus Löß unter Grünland (Lauffen, Neckar)																
A(h)	0- 20	1.64	33	950	2.9	122	120	184	170	39	0.4	800 <sup>3)</sup>	18	0.9	21	7.5
C1	- 40	1.76	32	2680	3.0	128	110	195	156	9	0.3	580 <sup>3)</sup>	19	0.9	21	7.4
C2	- 60	1.71	35	1380	12	136	128	203	169	11	0.3		18	2.1	20	7.6
C3	- 80			950	26	134	123	189	159	23						
13. Pelosol (Pe) aus Mergelton unter Grünland (Ihinger Hof, Weil der Stadt)																
Ap	0- 30	1.37	40	8600	5.5	184	184	160	247	240	1.3	1810 <sup>3)</sup>	19	3.6	38	7.2
Ca1	- 70	1.46	54	1.5	0.13	213	213	203	245	157	0.3	1110 <sup>3)</sup>	4	0.7	71	7.1
Ca2	- 90	1.56	39	0.25	0.05	190	190	138	238	164	0.3		2	0.8	47	7.2
14. Parabraunerde (Pb) aus Terrassenkies unter Grünland (Bad Wurzach, Oberschwaben)																
Ap	0- 25	1.26	41	60500	63	187	113	190	135	43	2.0	940 <sup>3)</sup>	0	4.4	23	5.5
Bt	- 55	1.45	32	8300	12	184	113	249	177	13	1.5	490 <sup>3)</sup>	0	4.6	27	5.7
BC	- 75	1.40				156	113	265	223	4	0.5		0	2.6	26	5.7
15. Ockerbraunerde (Oe) aus Ton/Sandstein unter Fichte (Grömbach, Schwarzwald)																
Ofh	0- 0					269	68				29	1290	0	0.2	0	2.8
Ah	0- 12	0.40	57	3020	28	313	96	515	482	5	8.8	1590 <sup>3)</sup>	0	35	29	3.6
Ah/Bvs	- 25	0.51	54	3020	19	231	73	514	480	5	5.9		0	45	26	3.7
Bkg	- 39	0.53	55	1380	11	181	56	514	465	6	5.0		0	44	28	3.8
Bkgv	- 60	0.99	48	86	2.2	194	45	512	450	6	2.3		0	29	19	4.0
Cgv	- 90	1.32	38	73	2.6	188	35	478	370	6	0.9		0	8.5	21	4.0

1) geschätzt 2) feldfrische Proben aus 0-10 cm Tiefe, Frühjahr 1981 3) Schwermetall-kontaminierte Böden

Die für Abbau und Verlagerung gleichermaßen wichtigen Jahresniederschläge bzw.-temperaturen variierten zwischen 500 - 600 mm bzw. 8 - 9 °C im norddeutschen Tiefland sowie dem Rheintal und 1000 - 1400 mm bzw. 6 - 7 °C im süddeutschen Bergland.

Die Gehalte der humosen Oberböden an Mikrobenmasse (angegeben als "mikrobieller Kohlenstoff") als Maß für den zu erwartenden Abbau organischer Chemikalien variierten zwischen 400 und 3500 mg/kg, die für eine Bindung bedeutsamen Austauschkapazitäten aller Horizonte zwischen 0,8 und 30 mval/100 g, verursacht durch Tongehalte der silikatischen Feinerde von unter 1 % bis über 80 % sowie Humusgehalte von 0,2 bis über 50 %. Gleichzeitig lagen die für Abbau und Bindung gleichermaßen bedeutsamen pH-Werte zwischen 2,8 und 8. Der Pelosol ist dabei durch gleichermaßen hohe potentielle und reale Austauschkapazitäten für Kationen ausgezeichnet, während die Ockerbraunerde hohen Anteil variabler Ladung und hohe Anionen-Bindungskapazitäten aufweist. Aufgrund dieser großen Variationsbreite von Standort- und Bodeneigenschaften sollte es möglich sein, das zu erwartende Verhalten der getesteten Chemikalien in weiteren Böden der Bundesrepublik zu prognostizieren.

#### 1. Parabraunerde aus Geschiebemergel

Lage: 50 N.N. sehr schwach geneigt (H: 5814 956, R: 4588 208), Berlin-Dahlem,  
Parzelle 26 der Biologischen Bundesanstalt.

Klima: 580 mm, 8.2 °C  
Gestein: Geschiebemergel  
Vegetation: Weidelgras  
Bodentyp: Parabraunerde  
Humusform: Mull

Standortbeurteilung: sehr tiefgründig, oben gut durchwurzelbar, unten mittel durchwurzelbar, mäßig frisch bis frisch, luftreich, mittlere Nährstoffverhältnisse

#### Profilbeschreibung:

Ap 0 - 20 cm dunkelbraun (10 YR 4/2-5/3), ki" x" 1S, krümelig, mäßig dicht, stark durchwurzelt, scharfer Übergang.  
A<sub>1</sub> 20 - 65 cm braungrau (10 YR 5/2), ki" x" 1S, griesig, locker, mäßig durchwurzelt, scharfer Übergang.  
B<sub>t</sub> 65 - 130 cm gelbbraun (10 YR 5/6-5/8), ki" x" (s)L, subpolyedrisch, dicht, schwach durchwurzelt, scharfer Übergang.  
C<sub>c</sub> 130 - 150 cm hellgelbbraun (YR 6/4), ki" x", sL, subpolyedrisch, stark kalkhaltig, dicht.

#### 2. Rostbraunerde aus Geschiebesand

Lage: 55 ü. N.N., eben mit Pflanzenfurchen  
Berlin-Grunewald (H: 5818 452, R: 4584 452), Jagen 39.

Klima: 620 mm, 8.1 °C  
Gestein: Geschiebesand  
Vegetation: Kiefernforst, ca. 30jährig, vereinzelt Roteiche (Quercus rubra)  
Bodentyp: Rostbraunerde (Rosterde)  
Humusform: moderartiger Mull

Standortbeurteilung: sehr tiefgründig, trocken, luftreich, nährstoffarm.

Profilbeschreibung:

Ol f	3 - 0 cm	teihumufizierte Kiefernstreu, Eichenstreu.
Aeh	0 - 15 cm	dunkelbraun (10 YR 2/2), ki" x" mS, krümelig, locker, kornpodsolig, stark durchwurzelt, gleitender Übergang.
Bv	15 - 50 cm	gelbbraun (10 YR 5/6), ki" x", gmS, sin., locker, mittelmäßig durchwurzelt, deutlicher Übergang (z.T. Steinsohle).
BvC	50 - 100 cm	hellgelbbraun (10 YR 5/3), unten schwach rostfl. ki" x", S, sin., locker, mäßig durchwurzelt, steinreich, schwach rostfleckig.
Cbtv	100 - 150 cm	hellgelb (10 YR 7/4-6/4), schwach rostfleckig, ki" x", gmS, sin., locker, vereinzelt dünne Tonbänder.

3. Braunerde mit langjähriger Abwasserverrieselung

Lage: 47 ü. N.N., planiert, Parz. 7 b des Rieselgutes Karolinenhöhe in Berlin-Gatow (H: 5819 764, R: 4579)

Klima:	540 mm, 8.2°C
Gestein:	Geschiebesand über glazifluvialen Sanden
Vegetation:	Weidelgras, vereinzelt Wiesenkerbel, Quecke und Löwenzahn
Bodentyp:	Braunerde mit hydromorphen Merkmalen durch Abwasserberieselung
Humusform:	Mull
Grundwasser:	14 m unter Flur
Standortbeurteilung:	sehr tiefgründig, gut durchwurzelbar, feucht, periodisch luftarm, nährstoffreich.

Profilbeschreibung:

Ofh	1 - 0 cm	teilersetzte Blattstreu, Ernterückstände.
Ap	0 - 32 cm	braunschwarz bis schwarzbraun (10 YR 2/1), ki" x" (Ziegel) 1S, vereinzelt gebleichte Sandkörner, krümelig, locker, stark durchwurzelt, scharfer Übergang.
Bhv	32 - 50 cm	dunkelbraun (10 YR 5/6), ki" x" fmS, sin., schwach durchwurzelt, locker, gleitender Übergang.
Bgv	50 - 105 cm	hellgelborange (10 YR 6/4), rostfleckig, ki" x" S, sin., locker, schwach durchwurzelt, gleitender Übergang.
Cbtv	105 - 170 cm	hellgelb (10 YR 6/4-2,5 Y 7,3), schwach rostfleckig, ki" x" mS, sin., dünne Tonbänder in 110, 130 und 150 cm Tiefe.

4. Paternia-Gley aus Auensand

Lage: 30 ü. N.N., Landgut Eule der TUB am Albrecht Teerofen,

Klima:	600 mm, 8.1°C
Gestein:	Auensand (Fluvsand)
Vegetation:	Auenmischwald, vorherrschend: Eiche, ca. 80jährig, Bruchweiden, Erlen
Bodentyp:	Paternia-Gley
Humusform:	moderartiger Mull
Grundwasser:	0 - 1 m, im Frühjahr überstaut
Standortbeurteilung:	tiefgründig, wechselnaß, mittel bis wenig belüftet, nährstoffarm.

Profilbeschreibung:

Of	3 - 0 cm	skelettierte und rudimentierte Blätter, Zweigstücke.
Ah	0 - 20 cm	braunschwarz (10 YR 1,6/1), bleiche Sandkörner mfS, krümelig, locker, stark durchwurzelt, deutlicher Übergang.
Gor <sub>1</sub>	20 - 60 cm	hellbraun (5 Y 5/3-7,5) YR 5/1), schwach rostfleckig. mS, singulär locker, schwach durchwurzelt, lappiger Übergang.
Gor <sub>2</sub>	60 - 80 cm	hellgrau (5 Y 7/1), rostfleckig, (7,5 YR 5/2), mS, singulär, locker, schwach durchwurzelt.

5. Pseudogley aus Geschiebelehm

Lage: 28 m N.N., eben, Hamburg-Hummelsbüttel (R: 3569 550, H: 5948 380)

Klima:	800 mm, 8 °C
Gestein:	Geschiebelehm (Saale)
Vegetation:	Weidelgras bzw. Hafer
Bodentyp:	sekundärer Pseudogley



Humusform: Mull

Standortbeurteilung: sehr tiefgründig, mittel durchwurzelbar, frisch, zeitweilig luftarm, mittlere Nährstoffverhältnisse

Profilbeschreibung:

Ap	0 - 30 cm	dunkelbraun, 1S, krümelig, stark durchwurzelt, Wurzelfilz, scharfer Übergang
Alg	30 - 50 cm	braungrau, uS, grisig, mittel durchwurzelt, undeutlicher Übergang
Ag	50 - 70 cm	fahlgrau, rostfleckig, 1S, grisig bis singulär, mittel durchwurzelt, wenig deutlicher Übergang
Btg	70 - 140 cm	braun, hellgrau/rostbraun gefleckt, sL, kohärent.

#### 6. Braunerde-Gley aus Terrassensand

Lage: 25 m N.N., eben, Sachsenwaldau, Sachsenwald (R: 3587 200, H: 5935 880)

Klima: 710 mm, 8 °C

Gestein: jungquartärer Terrassensand

Vegetation: Weidelgras bzw. Hafer

Bodentyp: Braunerde-Gley

Humusform: Mull

Grundwasser:

Standortbeurteilung: sehr tiefgründig, tief durchwurzelbar, frisch, luftreich bis ↓ -arm, mäßig verfügbare Nährstoffe

Profilbeschreibung:

Ap	0 - 30 cm	mittelbraun, uS, krümelig, stark durchwurzelt/Wurzelfilz, scharfer Übergang
BvGo	30 - 50 cm	ockerfarben, uS, singulär, mittel durchwurzelt, undeutlicher Übergang
Gro	50 - 80 cm	rostfleckig, S, singulär, schwach durchwurzelt, undeutlicher Übergang
Gor	80 - 100 cm	fleckig, uS, sehr schwach durchwurzelt, singulär, undeutlicher Übergang
Gr	100 - 120 cm	hellgrau, uS, singulär.

#### 7. Pseudogley-Gley aus Geschiebelehm

Lage: 65 m N.N., eben, Pöhls, Stormarn (R: 3597 560, H: 5974 780)

Klima: 750 mm, 7.8 °C

Gestein: Geschiebelehm (Weichsel)

Vegetation: Weidelgras bzw. Hafer

Bodentyp: Pseudogley-Gley

Humusform: Mull

Standortbeurteilung: sehr tiefgründig, mittel durchwurzelbar, feucht, luftarm, mittlere Nährstoffverhältnisse

Profilbeschreibung:

Agp	0 - 30 cm	10 YR 3/3, fleckig, stL, krümelig, stark durchwurzelt/Wurzelfilz, scharfer Übergang
Bvg	30 - 60 cm	graubraun (5 Y 4/2), t'L, mittel durchwurzelt, deutlicher Übergang
II Bg	60 - 70 cm	braungrau, (2,5 Y 5/2), t'L, mittel durchwurzelt
Bkg	70 - 80 cm	grau (10 YR 5/1), tL, konkretionsreich, wenig durchwurzelt
IIIGo	80 - 100 cm	2,5 Y 6/2 und 7,5 YR 5/8, rostfleckig, s'L
IV Go	100 - 140 cm	2,5 Y 6/2 und 7,5 YR 5/8, wenig rostfleckig, s'L, mit mki
Gor	140 - 160 cm	2,5 Y 6/0 und 19 YR 5/8, marmoriert, t'L
Gr	ab 160 cm	grau (5 Y 6/1), t'L.

#### 8. Kalkgley aus Seekreide

Lage: 91 m ü. N.N., eben, Blatt 6017 Mörfelden (R: 346461 H: 553778)

Klima: 560 - 630 mm, 9 - 10 °C

Gestein: Seekreide über pleistozänem Sand

Vegetation: artenreicher Auenwald

Humusform: Mull

Bodentyp: Kalkgley

Grundwasser: 40 - 100 cm unter Flur

Standortbeurteilung: mittelgründig, gut durchwurzelbar, feucht, mittel-mäßig durchlüftet, nährstoffreich.

Profilbeschreibung:

L	1 - 0 cm	wenig zersetzte Laubstreu
Ach	0 - 12 cm	grau-schwarz (10 YR 2/2) humusreich, kalkreich, sU, krümelig, sehr locker, stark durchwurzelt
	12 - 22 cm	schwarzgrau (10 YR 3/2), kalkreich, humusreich, sU, krümelig, locker, stark durchwurzelt
	22 - 38 cm	dunkelgrau (10 YR 4/2) kalkreich, humusreich, sU, krümelig locker, stark durchwurzelt
Goc	38 - 64 cm	hellgrau (10 YR 7/1); schwach orangerotbraun gefleckt, Kalk, U, kohärent, fest, viele vertikale Röhren
II G <sub>0</sub>	64 - 75 cm	braungelb (2,5 YR 6/2) fmS, singulär, mäßig kalkhaltig
Gro	75 - 100 cm	hellgelbgrau (5 Y 6/2), fmS, singulär.

#### 9. Moorgley aus Auenlehm

Lage: 105 m ü. N.N., eben, Blatt 6017 Mörfelden (R: 34 7222, H: 55 3800)

Klima: 560 - 630 mm, 9 - 10 °C

Gestein: Auenlehm über Flußsand

Vegetation: krautiger Erlenbruchwald

Humusform: Niedermoorortorf

Bodentyp: Moorgley

Grundwasser: 0 - 15 cm

Standortbeurteilung: flachgründig, naß, nährstoffarm.

Profilbeschreibung:

L	0 - 2 cm	Laubstreu, wenig fermentiert
Of	2 - 4 cm	schwarzbraun (10 YR 2/1) fermentiert, aufliegend
Hh	4 - 20 cm	d. braunschwarz (10 YR 2/2), Humifiz. 9 - 10, locker, stark durchwurzelt
HA	20 - 40 cm	schwarzbraun (2,5 YR 2/1) anmoorig, sT, verdichtet, kohärent, mittel durchwurzelt
Gr	40 - 100 cm	braungrau (2,5 Y 6/2) mS, singulär, mäßig dicht, schwach durchwurzelt

#### 10. Braunerde aus Fließerde/Granit

Lage: 425 m ü. N.N.; konkaver SW-Oberhang (10 %), Blatt 6218 Neunkirchen (R: 347622, H: 551147)

Klima: 950 - 1050 mm, 7 - 8 °C

Gestein: granitische Hangschütte über Granit

Vegetation: Buchenmischwald

Humusform: moderart. Mull

Bodentyp: Braunerde

Standortbeurteilung: flach-mittelgründig, frisch, mittel durchlüftet, nährstoffarm.

Profilbeschreibung:

Ofh	2 - 0 cm	Teilhumifizierte Buchenstreu
Ah	0 - 7 cm	braunschwarz (10 YR 3/2), humusreich, sL, krümelig, mäßig dicht, mittel durchwurzelt, scharfer Übergang
B <sub>v1</sub>	7 - 15 cm	gelbbraun (10 YR 5/3), schwach humos, sL, grisig bis kohärent, mäßig dicht, wenig durchwurzelt
B <sub>v2</sub>	15 - 40 cm	gelbbraun (10 YR 6/4), einige große grüne Flecken (5 Y 4/4), xSL, kohärent, dicht
C <sub>v</sub>	40 - 60 cm	gelbbraun (2,5 Y 5/4), viele sehr große grüne Flecken (5 Y 4/4), x 1S, kohärent, fest
II Rv	60 - 80 cm	gelbbraun (2,5 Y 5/5), X (grün 5 Y 4/4) 1S, kompakt
R	80 - 100 cm	gelbbrauner Granit (leicht angewittert).

#### 11. Rendzina aus Kalktuff

Lage: 470 m ü. N.N., Hangfuß, eben, Blatt 7521 Reutlingen, (R: 19900, H: 70200)

Klima: 780 mm, 9,2 °C

Gestein: Kalktuff

Vegetation: Weidelgras  
Bodentyp: Rendzina  
Humusform: Mull  
Standortbeurteilung: mittel-tiefgründig, mäßig frisch, mittel durchlüftet, nährstoffreich.

Profilbeschreibung:

A <sub>p</sub>	0 - 22 cm	olivbraun (2,5 Y 4/3), sub-pol, dicht, L, stark durchwurzelt, humos, kalkig
C <sub>1</sub>	22 - 35 cm	gelblich-braun (2,5 Y 5/3), CaCO <sub>3</sub> -Konkretionen, hül, dicht, schwach durchwurzelt, Kalk
C <sub>2</sub>	35 - 60 cm	hellgelb (2,5 Y 7/3), hül, dicht, kaum durchwurzelt, Kalk
C <sub>3</sub>	60 - 90 cm	hellgelb (2,5 Y 7/3), hül, dicht, nicht-kaum durchwurzelt, Kalk.

12. Rigosol aus Löss

Lage: 180 m ü. N.N., ONO-Gleithang, Blatt 6921 Großbottwar (R: 12600, H: 36300)

Klima: 760 mm, 9.6° C

Gestein: Löss

Vegetation: Weidelgras

Bodentyp: Rigosol

Humusform: Mull

Standortbeurteilung: mittelgründig, sehr trocken, luftarm (verdichtet), nährstoffreich.

Profilbeschreibung:

A <sub>p</sub>	0 - 20 cm	matt gelbbraun (10 YR 5/4), subpol. mäßig dicht, L, mittel durchwurzelt, humusarm, kalkhaltig
C <sub>1</sub>	20 - 40 cm	gelbbraun (10 YR 5/6), subpol. dicht, L. mittelmäßig durchwurzelt, humusarm, kalkhaltig
C <sub>2</sub>	40 - 60 cm	matt gelbbraun (10 YR 5/4), subpol. dicht, L, mäßig durchwurzelt, kalkhaltig
C <sub>3</sub>	60 - 80 cm	braun (10 YR 6/6) subpol. dicht, L, nicht-kaum durchwurzelt, kalkhaltig.

13. Pelosol aus Mergelton

Lage: 485 m ü. N.N., eben, Blatt 7219 Weil der Stadt, (R: 94300, H: 00900)

Klima: 640 mm, 6,9 °C

Gestein: k<sub>m1</sub>-Mergelton

Vegetation: Weidelgras

Bodentyp: Pelosol

Humusform: Mull

Standortbeurteilung: mittelgründig, sehr trocken, sehr luftarm, nährstoffreich

Profilbeschreibung:

A <sub>p</sub>	0 - 30 cm	dunkelbraun (10 YR 3/3), polyedrisch, dicht, LT, stark durchwurzelt, humos, kalkreich.
Ca <sub>1</sub>	30 - 70 cm	gelbbraungrau (10 Y 5/2) kohärent, dicht, T, mäßig durchwurzelt, humusarm, kalkhaltig
Ca <sub>2</sub>	70 - 90 cm	dunkelgraugelb (2,5 Y 4/2), schieferig, sehr dicht, T, kaum durchwurzelt, kalkhaltig.

14. Parabraunerde aus Terrassenkies

Lage: 650 m ü. N.N., eben, Blatt 8025 Bad Wurzach, (R: 65200, H: 07100)

Klima: 1090 mm, 7,4 °C

Gestein: Würm-Terrassenkies

Vegetation: Weidelgras

Bodentyp: Parabraunerde

Humusform: Mull

Standortbeurteilung: mittel-tiefgründig, trocken (aber hohe Niederschläge), gering durchlüftet, nährstoffreich.

Profilbeschreibung:

A <sub>p</sub>	0 - 25 cm	gelblich-braun (10 YR 4/3), subpol. mäßig dicht, sL-L stark durchwurzelt, humos, kiesreich
----------------	-----------	--

Bt	25 - 55 cm	braunschwarz (10 YR 3/2), subpol. mäßig dicht, sL-L, mittel durchwurzelt, humos, kiesreich
Bc	55 - 75 cm	braun (10 YR 4/4) subpol. dicht, sL, kaum-mäßig durchwurzelt, Kies.

#### 15. Ockerbraunerde aus Ton/Sandstein

Lage: 680 m ü. N.N., flacher konvexer W-W-Oberhang, Blatt 7414 Altensteig  
(R: 64 200, H: 80500)

Klima:	1280 mm, 7,6 °C
Gestein:	S <sub>0</sub> - Ton/Sandstein
Vegetation:	Tannen/Fichtenschonung in sehr lichtem Fichtenaltbestand, Vaccinium myrt., Deschampsia flex., Sphagnum spec.
Bodentyp:	Ockerbraunerde
Humusform:	Rohhumus
Standortbeurteilung:	tiegründig, mäßig frisch, mittel durchlüftet, nährstoff-arm.

#### Profilbeschreibung:

Ofh	8 - 0 cm	dunkelbraun (7,5 YR 3/3)
Ah	0 - 12 cm	bräunlich schwarz (7,5 YR 3/2) sin-krü, locker, 1S, stark durchwurzelt (grob), sehr humusreich-anmoorig
Ah/Bvs	12 - 25 cm	braun (7,5 YR 4/6) sin-hül, mäßig dicht, 1S, stark durchwurzelt (grob), sehr humusreich
Bvkgs	25 - 39 cm	braun (7,5 YR 4/6) hül-subpol., dicht, 1S, stark durchwurzelt, Fe-, Mn- Konkretionen, humusreich
Bkgv	39 - 60 cm	braun (7,5 YR 4/6) hül-subpol., dicht, sL, mäßig durchwurzelt, Fe-, Mn-Konkretionen, humos-humusreich
Cgv	60 - 90 cm	orange (7,5 YR 6/6) subpol. dicht, sL, nicht-kaum durchwurzelt.

## 4. Methoden

### 4.1 Charakterisierung der Böden

Die Profilbeschreibungen erfolgten nach der Kartieranleitung (1972), die Benennung der Bodenhorizonte nach Blume und Schlichting (1976).

An Stechzylinderproben wurden Leitfähigkeit für Wasser (kf bei pF0) und Luft (kl bei pF 2), Raumgewicht (Rg) und - mittels Unterdruckapparatur - Wasserkapazität (WK) bestimmt. Potentielle (t) und reale (r) Austauschkapazität (KAK) wurden mit Triäthanolamin-gepufferter (pH 8.2) und ungepufferter BaCl<sub>2</sub>-Lösung ermittelt, das pH elektrometrisch in CaCl<sub>2</sub>-Lösung gemessen. Die Tongehalte wurden mittels Pipettanalyse nach Zerstörung der Carbonate und der organischen Substanz bestimmt; die Carbonatgehalte wurden volumetrisch nach CO<sub>2</sub>-Entbindung mittels Säure bzw. aus dem Glühverlust bestimmt, die Gehalte an mobilem Eisen (Fe<sub>0</sub>) durch saure Oxalatextraktion im Dunkeln. Die Phosphatsorption wurde durch Vorlage einer KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung, die P-Fixierung durch CAL-Extraktion ohne und mit P-Zusatz ermittelt. Methodische Einzelheiten können Schlichting und Blume (1966) entnommen werden. Der mikrobielle Kohlenstoff wurde seitens K.H. Domsch in Braunschweig-Völkenrode ermittelt.

### 4.2 Feldversuche

Auf 4 bis 9 m<sup>2</sup> großen Parzellen wurden (mit Ausnahme der 0-Parzellen) in jeweils

2 Parallelen die Chemikalien in wässriger Lösung bzw. Suspension und unterschiedlicher Konzentration gleichmäßig ausgebracht. In Zeitabständen von 1 - 4 Wochen wurden Bodenproben (je 5 - 6 Proben als Mischprobe) mit Stechringen aus 0 - 5 cm Tiefe, mit dem Bohrstock aus weiteren Tiefen gezogen und bis zur Extraktion der Chemikalien bei  $-18^{\circ}\text{C}$  bzw. luftgetrocknet (Hamburg) aufbewahrt. Cd und Cr wurden bei den Standorten 11 - 15 auch in der Bodenlösung (angesäuert mit  $\text{HNO}_3$ ), die leicht flüchtigen Alkane und Alkene nur in der Bodenlösung sowie in der Bodenluft bestimmt.

Acker- und Grünlandparzellen waren mit Weidelgras (*Lolium perenne*), die Standorte 5 - 7 auch mit Hafer, bestellt und praxisüblich mit NPK gedüngt worden. Der jeweils weidereife Aufwuchs wurde geerntet. Versuchsbegleitend wurden z.T. Niederschläge (Regenmesser) und Lufttemperaturen, sowie in mehreren Bodentiefen Wassergehalte (WG gravimetrisch bzw. mit Neutronensonde) bzw. Wasserspannungen (pF mit Tensiometern), Redoxpotentiale (Eh mit Pt-Elektroden) und Temperatursummen (Invertzuckermethode) gemessen. Bei den Standorten 1 - 4 wurden mit den Chemikalien THO-markiertes Wasser ausgebracht und die Wasserbewegung versuchsbegleitend durch Bestimmung der THO-Gehalte (mittels Szintillationszähler) von Bohrstockproben unterschiedlicher Bodentiefe erfaßt (Methodik s. Blume u.a., 1967).

#### 4.3 Adsorptions- und Desorptionsversuche

Mit Adsorptionsversuchen läßt sich das mögliche Ausmaß einer Bindung an Bodenbestandteilen klären; Desorptionsversuche vermögen die Bindungsfestigkeit zu charakterisieren. Beide lassen damit auch Schlüsse auf ein Verlagerungsverhalten zu.

Zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens wurden Bodenproben in mehreren Parallelen mit wäßrigen Chemikalienlösungen unterschiedlicher Konzentration mehrere Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt; die Probensuspensionen wurden zentrifugiert und die Chemikalienkonzentrationen eines Teiles der überstehenden Gleichgewichtslösungen bestimmt. Durch nachfolgende Verdünnung der restlichen Suspensionen, erneutes Schütteln, Zentrifugieren und Analysieren wurden Gleichgewichtskonzentrationen der Desorptionslösungen bestimmt. Es wurden bis zu 3 Desorptionsschritte durchgeführt. Die Ergebnisse wurden als Adsorptions- und Desorptionsisothermen nach Freundlich dargestellt und diesen Sorptionskonstante (k) und Steigung (n) entnommen.

#### 4.3 Perkulationsversuche

Mit Perkulationsversuchen in Bodensäulen läßt sich die Bewegung einer Chemikalie im Boden studieren. Da in Landböden deutscher Klimaverhältnisse eine Wasserbewegung vorrangig in ungesättigtem Fluß erfolgt, wurde in Berlin auch unter diesen Bedingungen geprüft.

Aufgeschütteten bzw. natürlichen Bodensäulen unterschiedlichen Durchmessers wurden die in Wasser gelösten Chemikalien appliziert und mit Wasser tropfenweise von oben eluiert. Die gewanderte Chemikalie wurde dann teils durch späteres Zerlegen der Bodensäulen und Analyse der Scheiben bestimmt (Hamburg), teils durch portionsweises Auffangen und Analysieren der die Säulen verlassenden Bodenlösungen (Berlin).



#### 4.4 Brutversuche

Der mikrobielle Abbau organischer Chemikalien in Böden läßt sich unter variierten (z.B. Feuchte, Temperatur, Sauerstoff), aber definierten Laborbedingungen testen. Bei Arbeiten mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalien und sterilen Bedingungen lassen sich dabei chemischer Abbau und Feuchtigkeit sowie eine Wirkung auf die Bodenatmung (als Maß für das mikrobielle Bodenleben) getrennt erfassen.

Methodische Besonderheiten, die aufgrund spezieller Eigenschaften der benutzten Chemikalien erforderlich wurden, sowie die Klärung weiterer Verhaltensweisen und Wirkungen der Chemikalien sind den Kapiteln 5 bis 9 zu entnehmen.

Bundesminister für Forschung und Technologie

Abschlußbericht Nr. 03 7203

Verhalten des Herbizides 2,4,5-T und des  
Tensids LAS in Böden

von

H.-P. Blume

N. Litz

H.-W. Döring

M. Thiele

April 1983

## 5. Verhalten von 2.4.5-T und LAS in Böden

von H.-P. Blume, N. Litz, H.-W. Döring und M. Thiele

### 5.1 Spezielle Ziele

Bewegung und Abbau des Herbizids 2.4.5-T und des Waschmittel-Tensids LAS sollten in typischen Böden der Bundesrepublik bei verschiedenen Klimaverhältnissen getestet werden, außerdem deren Aufnahme durch Weidelgras. Parallel dazu sollte geprüft werden, inwieweit sich Bindung und Bewegung in Böden durch einfache Sorptions- und Desorptionsversuche sowie Perkulationsversuche bei variierter Bodenfeuchte vorhersagen lassen sowie der mikrobielle Abbau durch Brutversuche.

### 5.2 Chemikalien und Bestimmungsmethoden

2.4.5-T wurde als hochreine Säure in praxisüblicher (1 - 2 kg/ha) und überhöhter (10 kg/ha) Dosis eingesetzt, und zwar im Laborversuch teilweise  $^{14}\text{C}$ -markiert.

2.4.5-T wurde in Anlehnung an das DFG-Methodenhandbuch mit einem Methanol/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch aus feldfrischen Bodenproben extrahiert und nach Verestern zum Methyl- $^{14}\text{C}$ -ester ohne Nitrierung gaschromatographisch (Perkin-Elmer-Gaschromatograph 3920 mit Elektroneneinfangdetektor) bestimmt.  $^{14}\text{C}$ -markiertes 2.4.5-T wurde mit einem Szintillationszähler der Firma Hewlett-Packard bestimmt.

LAS wurde als handelsübliches Na-Salz in Mengen eingesetzt, die bei mittlerer ( $5 \text{ g/m}^2$ ) und sehr intensiver ( $50 \text{ g/m}^2$ ) Ausbringung häuslicher Abwässer auf Rieselfeldern auftreten können, und zwar im Laborversuch auch  $^{14}\text{C}$ -markiert (Ring-C-Markierung).

LAS wurde aus Boden- und Pflanzenproben durch Kochen mit Methanol/Ammoniaklösung extrahiert und nach Farbkopplung mit Azur-A kolorimetriert.  $^{14}\text{C}$ -markiertes LAS wurde mit einem Szintillationszähler der Firma Hewlett-Packard bestimmt.

### 5.3 Feldversuche

Im Juni 1980 wurden auf den Standorten 1 - 4 1 g und 10 g/m<sup>2</sup> 2.4.5-T bzw. 5 g und 50 g/m<sup>2</sup> LAS in wässriger Suspension ausgebracht. Bereits im Juni 1979 waren entsprechende Versuche durchgeführt worden, die aber wegen großer Streuung der Parallelen für 2.4.5-T nichtauswertbar waren. Im Dezember 1980 wurden entsprechend 2 g/m<sup>2</sup> 2.4.5-T bzw. 50 g/m<sup>2</sup> LAS ausgebracht. Das Bodenwasser der 0-Parzellen wurde gleichzeitig mit THO (2 cm tiefe Linienimpfung) markiert. Nach 1, 2, 4 und 8 Wochen (bzw. 0, 2, 12, 18 und 25 Wochen des Winterversuchs) wurden Bohrstockproben verschiedener Tiefen gezogen und auf 2.4.5-T, LAS bzw. THO analysiert. Gleichzeitig wurden die Niederschläge, die Boden-Wasserspannungen, - Temperatursummen und -Redoxpotentiale gemessen. Entsprechende Versuche mit 2 g/m<sup>2</sup> 2.4.5-T bzw. 5 g/m<sup>2</sup> LAS wurden auf den Standorten 6, 9, 11, 13 und 15 im Jahr 1981 durchgeführt.

#### 5.3.1 Verhalten des 2.4.5-T in den Böden

Bewegung und Verluste von 2.4.5-T im Sommer und Winter sind für eine Parabraunerde und eine Rostbraunerde in den Tabellen 3 - 6 exemplarisch dargestellt.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse aller Versuche in Form von Halbwertszeiten der Eliminierung und Verlagerung zusammengefaßt.

In der Parabraunerde Berlins (Tab. 3) verlagerten 38 mm Regen 2.4.5-T in wenigen Tagen teilweise 20 - 30 cm (in Spuren 40 - 50 cm) tief; gleichzeitig nahm die applizierte Menge um 40 % ab und nach 8 Wochen waren nur noch Spuren nachweisbar. In der sauren humusreichen Rostbraunerde Berlins (Tab. 4) waren Bewegung (trotz stärkeren Regens) und Eliminierung geringer: starke Bindung an Huminstoffe minderte offenbar Abbau und Bewegung. In der Rieselbraunerde (3) war die Hauptmenge des 2.4.5-T durch 59 mm Starkregen und 180 mm Abwasser im humosen Oberboden nur wenig verlagert worden; weiteres Abwasser führte später zu einer Verlagerung über 40 cm hinaus: die absoluten Mengen waren dabei allerdings gering, weil zuvor ein starker Abbau stattgefunden hatte. Im Paternia-Gley (4) wurden Bewegung und Abbau wiederum durch starke Bindung an Huminstoffe verzögert.

Im Winter verursachten in der Parabraunerde (Tab. 5) nur 28 mm Regen bereits in der ersten Woche eine starke Verlagerung, da der Boden über die Feldkapazität gefüllt war: gleichzeitig fand bei einer Bodentemperatur von 9,6 °C ein deutlicher Abbau statt, der in der 3. bis 5. Woche bei nur 1,7 °C stark abgeschwächt wurde. Starke 2.4.5-T-Verluste während der folgenden Wochen dürften nicht durch Abbau, sondern Verlagerung über die Untersuchungstiefe hinaus verursacht sein. In der Rostbraunerde (Tab. 6) und ebenso im Paternia-Gley fand wegen der Wintermonate kaum Abbau statt: er setzte nennenswert erst mit der Frühjahrserwärmung Ende April ein. Eine Verlagerung wurde wiederum weitgehend behindert und erreichte allenfalls 30 cm Tiefe, obwohl die Wasserbewegung weiter reichte. Dem-





gegenüber führte eine zusätzliche Abwassergabe zu starker Verlagerung in der Rieselbraunerde (3).

Bei den im Sommer 1981 durchgeführten Versuchen erfolgte im Braunerde-Gley bei Hamburg (7) ein anfangs mäßiger, nach 8 Wochen aber fast vollständiger Abbau; gleichzeitig führten mittlere Niederschläge zu einer deutlichen Verlagerung bis 40 cm Tiefe. Im Moorgley bei Frankfurt (9) führten hohe Niederschläge zu rascher Verlagerung bis 30 cm Tiefe bei nur mäßigem Abbau (offenbar infolge starker Humusbindung sowie hochstehenden Grundwassers). In der Odenwald-Braunerde (10) ergaben mäßige Niederschläge eine relativ starke Verlagerung bis 50 cm Tiefe bei mittlerer Zersetzung. Im Pelosol Württemberg (13) fand trotz mäßiger Niederschläge eine intensive Verlagerung bei gleichzeitig intensivem Abbau statt. In der Rendzina (11) kam es trotz geringer Niederschläge zu einer gewissen Verlagerung; der Abbau war relativ stark gehemmt. In der verockerten Braunerde (15) trat bereits in der ersten Woche eine stärkere Verlagerung auf; der Abbau war deutlich verzögert.

Nach Tab. 7 sind während der warmen Jahreszeit 8 - 36 Tage für eine 50 %ige Eliminierung erforderlich. Dabei dürfte es sich überwiegend um cometabolischen Abbau handeln, wenngleich 2.4.5-T auch von Pflanzen entzogen wurde (s. 5.3.6) und bei höheren Temperaturen auch stärker verdampft (s. 5.44). Zehnfache Dosen wurden z.T. ähnlich rasch abgebaut, zum Teil lagen die Halbwertszeiten um das Dreifache höher. Niedrige Wintertemperaturen verlangsamten den Abbau erheblich. Die Intensität des Abbaues hing mithin vor allem von der Temperatur ab; er wurde außerdem offensichtlich durch Sorption an Huminstoffe verzögert, während hohe Tongehalte kaum verzögernd wirkten. Die Abbauintensität korreliert nur teilweise mit dem Gehalt an mikrobieller Biomasse (vergl. Tab. 2 und 7): starker Abbau trotz geringer Gehalte in der Parabraunerde gegenüber geringem Abbau trotz hoher Gehalte in der Rostbraunerde sind wohl auch darauf zurückzuführen, daß in erstere Bakterien, in letzterer Pilze dominieren dürften.

Verlagert wurde 2.4.5-T um so leichter, je weniger Humus für eine Bindung zur Verfügung stand. Bei starker Durchfeuchtung wurde das Herbizid selbst in Humusauflagen (z.B. des Moorgley) nennenswert verlagert, was eine nur lockere Bindung durch Humusstoffe vermuten läßt. In Pelosolen wird es trotz hoher Tongehalte kaum zurückgehalten. Eine Grundwasserkontamination ist demnach in humusärmeren Böden kühlfeuchter Berglagen durchaus möglich.

### 5.3.2 Verhalten von LAS in den Böden

LAS wich in seinem Verhalten von dem des 2.4.5-T ab. Die Halbwertszeiten des Abbaues betrugen bei einer Applikation von  $5 \text{ g/m}^2$ , die als praxisüblich angesehen werden kann, da sie z.B. bei der Verrieselung häuslicher Abwässer gegeben ist, im Sommer 8-25 Tage (Tab. 7). Dabei entstand Vergleichbarkeit mit dem 2.4.5-T bei Ackerböden: geringe Halbwertszeiten bei Pelosol (13) und Parabraunerde (1),

Tab. 7: Halbwertszeiten der Eliminierung und Verlagerung von 2.4.5-T und LAS in typischen Böden Deutschlands (Angaben in Tagen)

Bodentyp	Gestein	Nutzung	N <sup>1)</sup> mm	Temp. <sup>2)</sup> °C	2.4.5-T		L A S				
					Juni 80	Dez. 80	Juni 80	79	80	Dez. 79	
Berlin	Applikation in g/m <sup>2</sup>				1	10	2	5	50	8	50
1 Parabraunerde	Merg.	Gras	193	17.8	8	8		8	17	12	
				5.7			41				57
2 Rostbraunerde	plei.S.	Kie	336	13.9	36	31		9	19	12	
				4.2			284				105
3 Rieselbraunerde	plei.S.	Gras	563	13.9	10	25		14	14		
				5			90				70
4 Paternia-Gley	plei.S.	Au.W.	187	13.8	14	43		9	20	7	
				5			122				44
Westdeutschland	Appl. 1981 in g/m <sup>2</sup>				2			2			
7 Gley	Merg.	Gras			24			23			
9 Moor	Lehm	Au.W.			25			~ 20			
10 Braunerde	Gran.	Buch.			~ 20			> 25			
11 Rendzina	Kalk	Gras			30			19			
13 Pelosol	M.-Ton	Gras			13			14			
15 Ockerbraunerde	S/Tst	Fich.			22						

<sup>1)</sup> Wassereinnahmen der ersten beiden Versuchsmonate (für 3 incl. Abwasser)

<sup>2)</sup> mittl. Bodentemperatur der ersten beiden Versuchsmonate in 10 cm Tiefe; für die westdeutschen Standorte geschätzt.

hohe Halbwertszeiten beim Braunerde-Gley (17). In der Mehrzahl saurer Wald- und Auenböden wurde LAS hingegen rascher abgebaut. Bis auf wenige Ausnahmen erfolgte innerhalb von 8 Wochen ein weitgehend vollständiger Abbau (s. z.B. Tab. 3 und 4). Das galt nicht für verockerte Braunerde (15) und wahrscheinlich auch nicht für die Granit-Braunerde (10), beides saure Waldstandorte in kühler Mittelgebirgslage. Zehnfache LAS-Gaben erforderten die doppelte Abbauphase (Tab. 7): hiervon abweichendes Verhalten der Rieselbraunerde (3) dürfte auf einen Einfluß von Abwassertensiden zurückzuführen sein.

Während der Wintermonate fand praktisch kein LAS-Abbau statt (s. z.B. Tab. 5 und 6): das galt bereits für Temperaturen um 5 - 7 °C, während 2.4.5-T erst bei noch tieferen Temperaturen nicht mehr abgebaut wurde.

LAS wurde im Vergleich zum 2.4.5-T weniger stark verlagert, insbesondere während der kühlen Jahreszeit, aber ebenfalls in beträchtlichem Umfang. Abgeschwächt wurde eine Verlagerung wiederum in humusreichen Böden.

### 5.3.3 Aufnahme und Wirkung auf Pflanzen

2.4.5-T wurde insbesondere in der Anfangsphase relativ stark durch Weidelgras aufgenommen (Tab. 8). Die unter 5.3.1 geschilderten Verluste sind also teilweise auf einen Pflanzenentzug zurückzuführen.

Tabelle 8: 2.4.5-T-Aufnahme durch Weidelgras im Feldversuch  
(Angaben in mg/kg T.S.)

Standort	Applik. i.g/m <sup>2</sup>	2.4.5-T Ernte nach Wochen				Applik. i.g/m <sup>2</sup>	LAS Wochen 7-8
		1	2	4	7-8		
1 Parabraun- erde	1	24			4.4	5	130
	10	140			23	50	1000
3 Riesel- braunerde	1	17			0.75	5	230
	10	83			3.2	50	470
11 Pelosol	2	68	22	12	0.22		

2.4.5-T beeinflusste den Wuchs des Weidelgrases nicht. Hohe LAS-Gaben führten hingegen in den ersten beiden Wochen zu starken Wuchsschäden, die sich aber auf den späteren Ertrag nicht auswirkten (Tab. 9). Dieser wurde auch durch 2.4.5-T negativ beeinflusst.

Tabelle 9: Weidelgraserträge unter dem Einfluß von 2.4.5-T und LAS im Feldversuch (Angaben in kg/m<sup>2</sup> T.S., Ernte nach 7-8 Wochen)

Applikation je m <sup>2</sup>	2.4.5-T		LAS		Kontrolle
	1	50	5	50	
1 Parabraunerde	0.13	0.13	0.19	0.17	0.13
3 Rieselbraunerde	0.54	0.49	0.56	0.49	0.50

#### 5.4 Laborversuche

##### 5.4.1 Adsorptions- und Desorptionsversuche

Zur Bestimmung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von 2.4.5-T unter "oxidierenden" Bedingungen wurden 10 g Boden (lutro) mit 20 ml der <sup>14</sup>C-markierten wässrigen Herbizidlösung (0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 und 40.0 µg/ml) 4 h bei 22 °C geschüttelt.

Anschließend wurden die Proben bei 3500 Up/min 7 min zentrifugiert und die Herbizidkonzentration der Gleichgewichtslösung bestimmt. Durch Verdünnung der Gleichgewichtslösung (Austausch von 7 ml Gleichgewichtslösung gegen H<sub>2</sub>O) erneut 4-stündigem Schütteln und anschließendem Zentrifugieren die Gleichgewichtskonzentration der Desorptionslösung bestimmt. Insgesamt wurden 3 Desorptionsschritte durchgeführt.

Das Sorptionsverhalten unter "reduzierenden" Bedingungen kann dadurch erfolgen, daß der wässrigen Herbizidlösung ein starkes Reduktionsmittel zugesetzt wird. Durch den Zusatz von 0,5 mmol Na-Dithionit/Probe konnte eine ausreichende Abnahme des Redoxpotentials erreicht werden. Zur Ermittlung der Desorption unter "reduzierenden" Bedingungen wurden beim Austausch der Gleichgewichtslösung nochmals 0,5 mmol Na-Dithionit zugesetzt und erneut 4 h geschüttelt, zentrifugiert und die Desorption des Herbizides bestimmt.

Bei den Adsorptionsversuchen mit LAS wurden jeweils 1 g Boden mit 6 ml  $^{14}\text{C}$ -markierter LAS-haltiger Lösung dem für 2.4.5-T dargestellten Verfahren unterworfen. Bei den Desorptionsversuchen wurde in mehreren Schritten ein Drittel der LAS-haltigen Lösung durch destilliertes Wasser ersetzt. Die Ergebnisse wurden als Adsorptions- und Desorptionsisothermen nach Freundlich dargestellt und die Sorptionskonstanten ( $k$ ) und Steigung ( $n$ ) entnommen. Abb. 1 zeigt die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von 2.4.5-T zweier Berliner Böden. Die humosen A-Horizonte zeigen die jeweils stärkste Adsorption. Im humusfreien Bt bzw. C ist (aufgrund geringen Abstandes zwischen Sorption und Desorption) die Bindung überdies sehr locker.

In Tab. 10 sind die Sorptions- und Desorptionskonstanten (dritter Schritt) für 2.4.5-T und LAS Berliner Böden, in Tabelle 11 westdeutschen Böden dargestellt. Bei Auswertung der Ergebnisse von 37 Proben ergab sich für 2.4.5-T ein mittlerer K-Wert von 3.88 bei starker Streuung zwischen 0.02 und 24. Humusreiche Proben ergaben hohe Werte (Abb. 2), womit eine starke Bindung des 2.4.5-T an Humus belegt wird. Die Beziehung zwischen Humusgehalt und K-Wert ist hoch gesichert (Tab. 12). Außerdem besteht eine negative Beziehung zum pH-Wert: offenbar wird 2.4.5-T als Anion im sauren Milieu stärker als im neutralen Milieu sorbiert. Durch Ton wird 2.4.5-T hingegen praktisch nicht gebunden. Hierin unterscheidet sich 2.4.5-T deutlich von anderen Herbiziden, wie ein Vergleich entsprechender K-Werte insbesondere des relativ tonreichen Bt der Berliner Parabraunerde zeigt (Tabelle 13).

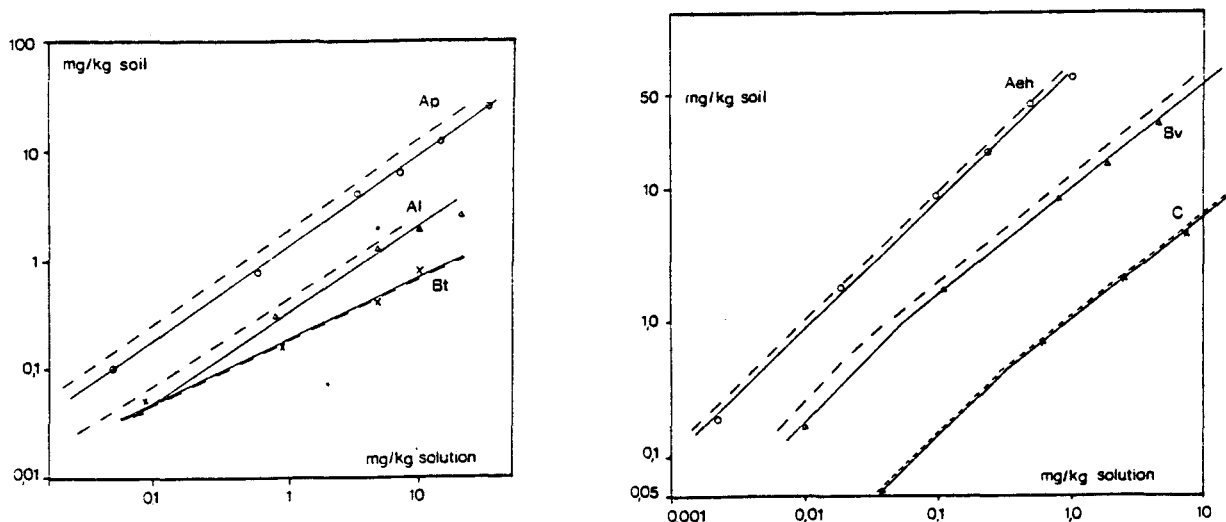


Abb. 1: Adsorptions (—) und Desorptions (---)-isothermen von 2.4.5-T verschiedener Horizonte einer Parabraunerde (links) und einer Rostbraunerde (rechts) Berlins (10 g Boden mit 20 ml  $^{14}\text{C}$ -markierte 2.4.5-T-Lösung; 3. Desorptionsstufe)

Tabelle 10: Sorptions- und Desorptionskonstanten (k) nach FREUNDLICH sowie Steigung (n) von 2.4.5-T und LAS unter oxidierenden und reduzierenden Sorptionsbedingungen Berliner Böden (Korrelationskoeffizienten lagen zwischen 0.98 und 1.00)

Bodentyp Bodenhorizont		2.4.5-T		2.4.5-T		LAS		LAS		LAS <sup>1)</sup>	
		k <sub>ox.</sub>	n	k <sub>red.</sub>	n	k <sub>ox.</sub>	n	k <sub>red.</sub>	n	k <sub>ox.</sub>	n
Parabraunerde (1)											
Ap	Ads.	1,18	1,15	2,32	1,06	1,32	1,01	1,54	1,00	4,30	0,99
	Des.	1,32	1,16	3,28	1,01	-	-	-	-	6,14	-
Al	Ads.	0,27	1,41	0,23	1,00	-	-	-	-	-	-
	Des.	0,35	1,43	0,30	1,06	-	-	-	-	-	-
Bt	Ads.	0,02	1,69	0,45	0,93	0,99	1,06	1,36	1,08	3,98	1,00
	Des.	-	-	0,49	1,01	-	-	-	-	25,1	-
Cc	Ads.	0,06	1,54	0,62	1,00	-	-	-	-	2,45	0,92
	Des.	0,03	1,98	0,94	1,16	-	-	-	-	1,32	-
Rostbraunerde (2)											
Aeh	Ads.	68,49	1,06	57,9	0,99	4,00	0,99	11,34	1,00	7,79	0,86
	Des.	75,53	1,08	85,45	1,00	-	-	-	-	20,6	-
Bv	Ads.	8,66	1,19	17,58	1,05	2,38	1,06	1,31	1,06	7,08	1,00
	Des.	9,72	1,18	19,37	1,03	-	-	-	-	18,14	-
C	Ads.	0,91	1,21	1,23	0,94	0,79	1,07	0,87	1,07	2,82	1,00
	Des.	0,95	1,22	1,34	0,99	-	-	-	-	6,15	-
Rieselbraunerde (3)											
Ap	Ads.	2,25	1,10	2,38	1,24					3,98	1,00
	Des.	2,44	1,09	1,92	1,19					11,2	-
Bv	Ads.	0,17	1,27	0,98	0,98					2,45	0,92
	Des.	0,15	1,35	1,21	0,98					5,41	-
C	Ads.	0,042	0,48	0,42	1,08					1,62	0,76
	Des.	0,060	0,45	0,49	1,01					1,72	-
Paterniagley											
Aeh	Ads.	4,46	1,12	3,25	1,03					4,68	0,95
	Des.	4,49	1,12	2,52	1,02					-	-
Gor	Ads.	0,075	1,15	0,88	1,09					2,45	0,92
	Des.	0,19	1,04	1,36	1,07					-	-

1) Verhältnis der Boden: Gleichgewichtslösung wie 1 : 6 anstelle 1 : 2

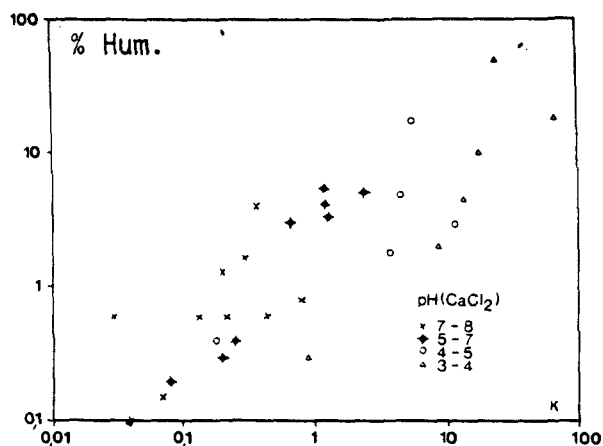


Abb. 2: Beziehung zwischen dem Humusgehalt und der Adsorptionskonstanten nach Freundlich für 2.4.5-T von 37 Bodenhorizonten aus Berlin, Hamburg, Hessen und Württemberg ( $r = 0.87$  bei  $N = 37$ )



Tab. 11: Sorptions- und Desorptionskonstanten nach FREUNDLICH (k) sowie Steigung (n) von 2.4.5-T und LAS unter oxidierenden (ox.) und reduzierenden (red.) Sorptionsbedingungen sowie Eh-(mV) und pH-Werte der Gleichgewichtslösungen Westdeutscher Böden (bei 2.4.5-T Boden: Lösung wie 1 : 2, bei LAS wie 1 : 6)

2.4.5-T												L A S	
Horizont	cm	Ads.		Des.		Ads.		ox.		red.		Ads.	
		k <sub>ox.</sub>	n	k <sub>ox.</sub>	n	k <sub>red.</sub>	n	Eh	pH	Eh	pH	k <sub>ox.</sub>	n
Pseudogley aus Geschiebemergel (5)													
Ap	0 - 30	1.68	1.17	2.25	1.18	4.88	1.06	470	5.3	260	4.9	3.98	1.00
Alg	- 55	0.68	1.19	0.72	1.22	3.35	1.13	500	5.3	320	3.9	3.19	0.93
Ag	- 70	0.33	1.17	0.35	1.21	1.86	1.10	510	5.2	320	4.0	-	-
Btg	- 100	0.37	1.22	0.38	1.16	1.04	0.84	520	4.6	260	4.8	3.53	0.90
Braunerdegley aus fluv. Sand (6)													
Ap	0 - 30	3.58	1.15	4.35	1.16	9.89	1.10	490	4.5	350	3.6	2.82	1.00
Go	- 55	0.42	1.13	0.58	1.20	2.30	1.23	490	5.5	360	3.3	-	-
Gro	- 80	0.15	1.23	0.24	1.21	1.49	1.28	490	5.9	310	4.1	1.99	1.00
Gor	- 103	-	-	-	-	0.17	1.01	480	6.0	270	3.6	-	-
Gr	- 125	0.25	1.18	-	-	0.15	1.20	430	4.2	-	-	2.00	0.88
Pseudogley aus Geschiebemergel (7)													
Ap	0 - 26	1.54	1.15	1.59	1.15	9.05	0.91	400	6.6	230	5.6	4.82	0.93
BrGo	- 40	0.64	1.12	0.73	1.16	2.71	0.97	490	5.8	230	5.0	-	-
Go	- 68	0.38	1.16	0.43	1.18	2.88	1.22	480	5.7	260	5.1	2.82	1.00
Gro	- 93	0.16	1.19	0.15	1.53	1.95	0.97	510	5.8	280	4.8	-	-
Bor	- 100	0.24	1.12	0.25	1.23	2.08	0.93	520	5.9	280	4.9	2.15	0.86
Kalkgley aus Seekreide (8)													
Ah	0 - 13	1.78	1.04	-	-	1.11	1.02	-	-	-	-	-	-
Goc	39 - 65	0.19	1.34	-	-	0.05	1.00	-	-	-	-	-	-
Go	- 100	-	-	-	-	0.26	1.01	-	-	-	-	-	-
Moor-Gley aus Auenlehm (9)													
H	0 - 20	70.87	1.11	-	-	84.91	1.06	430	4.2	360	3.8	10.6	1.02
Aoh	- 30	5.35	1.01	-	-	5.80	1.00	-	-	-	-	2.82	1.00
Gr	80 - 100	-	-	-	-	1.59	1.02	-	-	-	-	2.06	0.97
Braunerde aus Granit-Fließerde (10)													
Ah	0 - 7	40.12	1.06	-	-	61.1	1.05	-	-	-	-	11.2	1.00
Bv	15 - 40	11.44	1.19	-	-	10.77	1.08	-	-	-	-	10.0	1.00
Cv	- 60	0.19	0.9	-	-	1.02	1.08	-	-	-	-	3.44	0.93
Rendzina aus Kalktuff (11)													
Ap	0 - 22	0.38	0.99	-	-	1.14	1.04	450	6.7	60	6.6	3.19	0.98
C2	35 - 60	0.30	0.99	-	-	1.20	1.06	430	7.3	80	6.3	3.89	1.06
C3	- 90	0.19	1.07	-	-	0.93	0.97	430	7.3	100	6.4	3.26	1.12
Rigosol LÖB (12)													
A(h)	0 - 35	0.61	1.00	-	-	1.00	1.00	450	7.3	190	6.4	2.84	0.96
C2	- 60	0.18	1.00	-	-	1.86	0.99	430	7.3	190	6.5	2.78	0.97
C3	- 90	-	-	-	-	0.98	1.00	430	7.3	200	6.5	3.06	0.99
Pelosol aus Mergelton (13)													
Ap	0 - 30	0.13	1.03	-	-	1.17	1.09	440	7.4	220	6.3	2.85	0.98
Ca2	70 - 90	0.42	0.82	-	-	0.83	1.06	440	7.4	230	6.3	2.69	0.98
Parabraunerde aus Würm-Terrassenkies (14)													
Ap	0 - 25	1.25	1.14	-	-	1.34	0.83	490	5.5	270	5.0	2.67	0.98
BC	55 - 75	0.65	1.07	-	-	3.55	1.06	520	5.7	300	4.9	2.16	0.95
Ockerbraunerde aus Ton/Sandstein (15)													
Ah	0 - 39	18.85	0.6	-	-	13.14	0.97	490	4.0	360	4.2	10.9	0.99
Bgv	- 60	11.63	0.84	-	-	8.22	1.04	500	4.1	340	4.7	11.6	0.97
Cgv	- 80	3.66	1.08	-	-	3.91	1.07	500	4.4	340	4.1	6.99	0.97

Tab. 12: Beziehung zwischen den Ad- bzw. Desorptionskonstanten von 2.4.5-T und verschiedenen Eigenschaften der untersuchten Bodenhorizonte (N = Freiheitsgrade, r = einfacher Korrelat. koeff.,  $a_0$  = Signifikanzniveau, RQS 0.8 bedeutet, daß der k-Wert zu 80 % durch die betroffene Eigenschaft erklärt werden kann)

	N = 43 einfache Korrelation				N = 22 multiple Korrelation							
	% C <sub>org.</sub>	pH	% Ton	meq/kg KAK	% C <sub>org.</sub>	pH	% Ton	meq/kg KAK				
	r	r	r	r	r	RQS	r	RQS	r	RQS	r	RQS
K <sub>ads</sub>	0,845	-0,530	-0,135	0,231	0,921	0,849	-0,567	0,0017	-0,194	0,002	0,267	0,003
$a_0$	0,001	0,001			0,001		0,05					
K <sub>des</sub>	0,916	-0,501	-0,196	0,273	0,950	0,903	-	-	-0,159	0,002	0,749	0,003
$a_0$	0,001	0,001			0,001							

Die Adsorptionsisothermen für LAS wurden bei Boden : Lösung-Verhältnissen von 1 : 6 und 1 : 2 untersucht: die k-Werte der letzteren lagen um das 2- bis 4-fache höher (Tab. 10).

LAS wird durch humose Bodenproben schwächer, ansonsten stärker als 2.4.5-T sorbiert (Tab. 10), wobei die Unterschiede zwischen verschiedenen Bodenhorizonten aber wesentlich geringer waren: sie streuten nur zwischen 1.5 und 7.8. Auch LAS wird durch Humus stark sorbiert, wobei eine hohe Säurekonzentration der Bodenlösung diesen Vorgang noch fördert. Im Gegensatz zum 2.4.5-T wird LAS aber auch durch Ton stark gebunden.

Dithionitzusatz und damit reduzierende Bedingungen erhöhten die Sorption von 2.4.5-T und LAS. Da aber gleichzeitig (durch H<sub>2</sub>S-Bildung) eine pH-Erniedrigung eintrat, könnte dies allein die stärkere Bindung der beiden Säuren verursacht haben. Unter natürlichen Bodenverhältnissen fällt bei fallendem Eh-Wert das pH oft auch zunächst, um später aber meist stark anzusteigen, was dann u.U. sogar eine Abnahme der Sorption erwarten läßt.

Die Sorptionsisothermen spiegeln das Verhalten der Chemikalien bei starker Verdünnung der Bodenlösung mit Wasser wider (Tab. 10, 11): geringe Unterschiede zwischen Adsorptions- und Desorptionskonstante bedeuten lockere Bindung, große Unterschiede feste Bindung. Durch Proben humoser Horizonte wird 2.4.5-T mäßig fest gebunden, durch reine Mineralhorizonte hingegen nur locker. LAS wird demgegenüber auch durch Ton recht fest gebunden (Tabelle 10).

Tabelle 13: Freundlich'sche Adsorptionskonstanten  $^{14}\text{C}$ -markierter Herbizide und LAS mit Horizontproben einer Parabraunerde (1)

Horizont	Ap	A1	Bt	C
% Humus	3.2	0.3	0.2	0.1
% Ton	8	5	19	10
pH ( $\text{CaCl}_2$ )	6.3	6.3	6.2	7.3
2.4.5-T	1.2	0.27	0,02	0,06
Pyrazon	2.1	0.69	0,53	0,43
Monolinuron	1.9	0.44	0,21	0,29
Amitrol	0.75	0.23	0,58	0,40
LAS	1.3		0,99	

#### 5.4.2 Perkolationsversuche

Beim Standardverfahren wurden analog Merkblatt 37 der Biologischen Bundesanstalt auf gesättigte Bodensäulen (20 x 5 cm Ø) geschütteter Horizontproben 5 kg/ha ringmarkiertes 2.4.5-T bzw. LAS und Tritium zwecks Verfolgen der Wasserbewegung appliziert und mit Wasser tropfenweise von oben über eine Schlauchpumpe eluiert. Die Wassergehalte lagen dabei zwischen 84 und 86 % des Porenvolumens, die Bewegung erfolgte also im annähernd gesättigten Zustand. Das Sickerwasser wurde portionsweise aufgefangen und auf die Wirkstoffgehalte und Tritium untersucht. Dabei entspricht 1 ml Perkolationslösung einem Niederschlag von 1,8 mm.

Für den ungesättigten Fluß wurden die Bodensäulen mit zwei Mikrotensiometern bestückt, über die eine konstante Wasserbewegung überwacht werden konnte. In der Bodensäule wurde eine Saugspannung von pF 1.8 über eine 60 cm Ausfluß-Kapillare und konstante Zutropfdosierung gehalten (Litz und Blume 1981).

Im ungesättigten Fluß bewegt sich Wasser wesentlich langsamer als im gesättigten, so daß größere Gefahr mikrobiellen Abbaues der Chemikalien während der Passage bestand. Daher wurden die Bodenproben durch  $\gamma$ -Bestrahlung sterilisiert. Errechnet wurde diejenige Wassermenge in  $\text{l/m}^2$ , die zum Durchbruch der Chemikalien aus der 20 cm langen Bodensäule erforderlich war; daraus wurde der rf-Wert (Quotient der Wassermengen für 2.4.5-T bzw. LAS und THO) abgeleitet. Außerdem wurde diejenige Wassermenge erfaßt, durch die 10 % der Chemikalien durchgewaschen wurde (Tabelle 14).

Den Abbildungen 3 - 8 sind charakteristische Durchbruchskurven zu entnehmen. In humosen Horizonten wurden 2.4.5-T und LAS in ihrer Bewegung gegenüber Wasser verzögert (s. Abb. 3, 5 und rf-Werte in Tabelle 14). Gleichzeitig nahm nur ein Teil der Chemikalien an der Wanderung teil, und zwar beim LAS deutlich weniger als beim 2.4.5-T. In humusarmen Horizonten wurde die Bewegung 2.4.5-T und LAS hingegen kaum verzögert, weder in tonarmen (Abb. 4) noch in tonreicheren (Abb. 7) und was auch aus hohen rf-Werten hervorgeht (Tab. 14). 2.4.5-T unterscheidet sich hierin sehr deutlich von anderen Herbiziden, z.B. Monolinuron oder Pyrazon (Abb. 9). 2.4.5-T wurde dabei praktisch nicht zurückgehalten, wohl aber LAS. Auf

Tabelle 14: rf-Werte, Wiederfindung von 10 % des Applizierten nach x ml sowie Wiederfindung in % bis zum Erreichen des Durchbruchmaximums des Wirkstoffes

Bodentyp Boden- horizont:	pF	2.4.5-T			LAS		
		ml H <sub>2</sub> O bei			ml H <sub>2</sub> O bei		
		rf	WF 10%	WF % max	rf	WF 10%	WF % max
1. Parabraunerde							
Ap	0.3	0.62	260	15.0	0.65	-	1.95
	1.8	0.58	242	26.0	-	-	-
A1	0.3	0.65	170	42.5	-	-	-
	1.8	1.00	118	27.0	-	-	-
Bt	0.3	0.81	132	68	0.89	-	0.97
	1.8	1.00	110	36	1.00	-	0.60
Cc	0.3	0.84	220	46.2	-	-	-
	1.8	1.00	112	27.6	-	-	-
2. Rostbraunerde							
Aeh	0.3	0.61	-	2.71	0.76	-	0.85
	1.8	0.64	-	4.11	0.61	-	3.00
Bv	0.3	-	-	-	1.0	-	0.18
	1.8	-	-	-	-	-	-
C	0.3	0.81	200	24.2	1.0	-	0.61
	1.8	-	-	-	-	-	-
Rieselbraunerde							
Ah	0.3	0.68	260	22.9	-	-	-
	1.8	-	-	-	-	-	-

$$rf = \frac{\text{ml H}_2\text{O am Durchbruchmaximum von } ^3\text{H}}{\text{ml H}_2\text{O am Durchbruchmax. des Wirkstoffes}}$$

Feldbedingungen übertragen bedeutet das, daß 2.4.5-T dem Grundwasser zuwandert, sobald der humose Boden erst einmal passiert ist.

Beim ungesättigten Fluß ergaben sich ähnliche Durchbruchkurven (vergl. Abb. 5 und 6 bzw. 7 und 8). Die Bewegung erfolgte allerdings sehr viel langsamer, naturgemäß vor allem in solchen mit geringer Wasserleitfähigkeit (Tab. 15). Das bedeutet unter Freilandbedingungen bessere Möglichkeiten mikrobiellen Abbaues.

In grobporenreichen Horizonten und damit geringem Fließquerschnitt erfordert der ungesättigte Fluß aber im Vergleich zum gesättigten weniger Wasser zur Verlagerung einer bestimmten Chemikalienmenge (vergl. Spalte WF 10 % in Tab. 14) und zum Durchbruch (vergl. Abb. 4 und 5).

Die Ergebnisse waren aufgrund des Sorptionsverhaltens (s. Kap. 5.4.1) zu erwarten, was auch aus strengen negativen Korrelationen zwischen der Chemikalienkonzentration der Bodenlösung des Durchbruchmaximums und dem K-Wert hervorgeht (s. Tab. 15). Der ungesättigte Fluß ergab dabei eine noch engere Beziehung: beim gesättigten Fluß reicht offenbar die Zeit bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen Chemikalienkonzentration der Bodenlösung und der Sorbenten nicht aus. Damit sind wohl auch die höheren rf-Werte beim ungesättigten Fluß

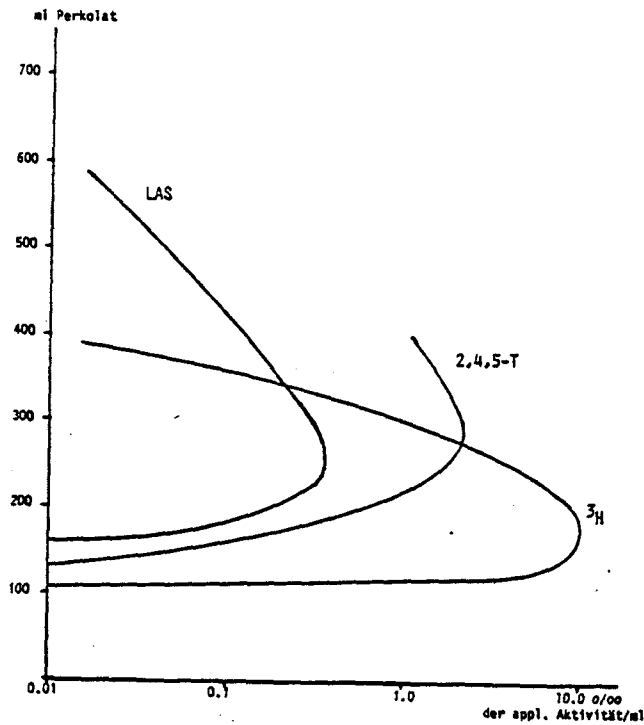


Abb. 3: Wasser-, Herbizid und Tensidbewegung im Ap-Horizont einer Parabraunerde bei 3 mbar

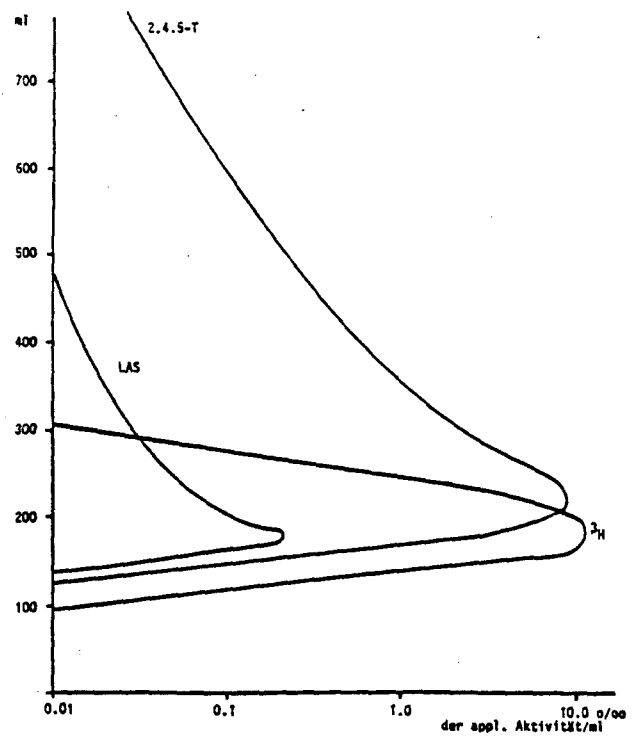


Abb. 4: Wasser-, Herbizid- und Tensidbewegung im C-Horizont einer Rostbraunerde bei 3 mbar

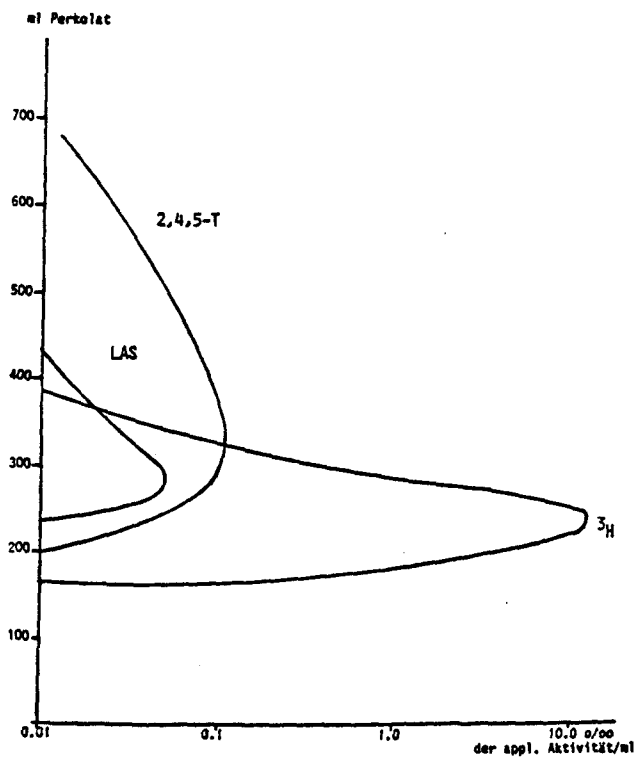


Abb. 5: Wasser-, Herbizid- und Tensidbewegung im Aeh-Horizont einer Rostbraunerde bei 4 mbar

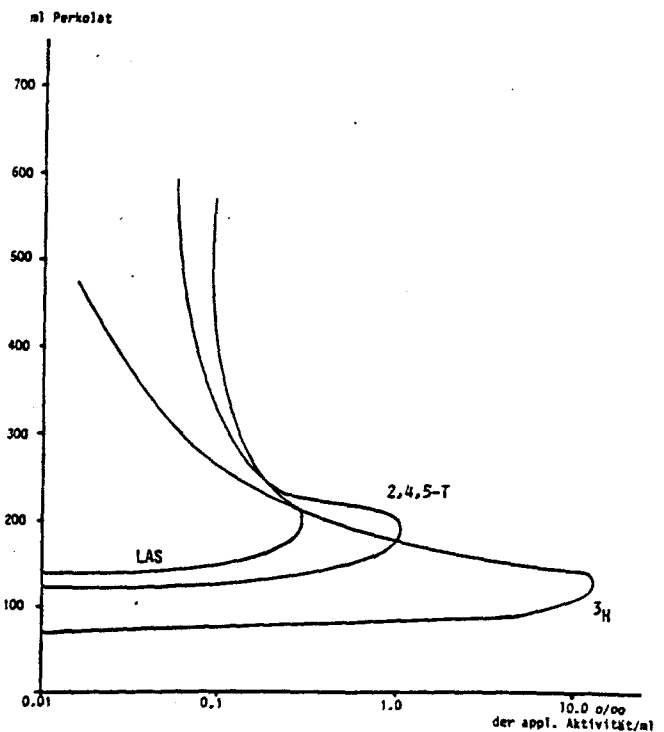


Abb. 6: Wasser-, Herbizid- und Tensidbewegung im Aeh-Horizont einer Rostbraunerde bei 60 mbar

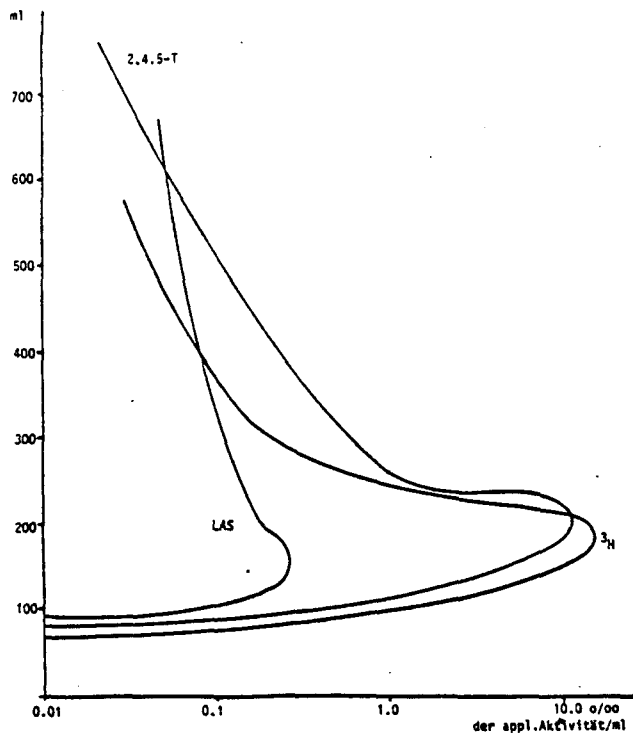
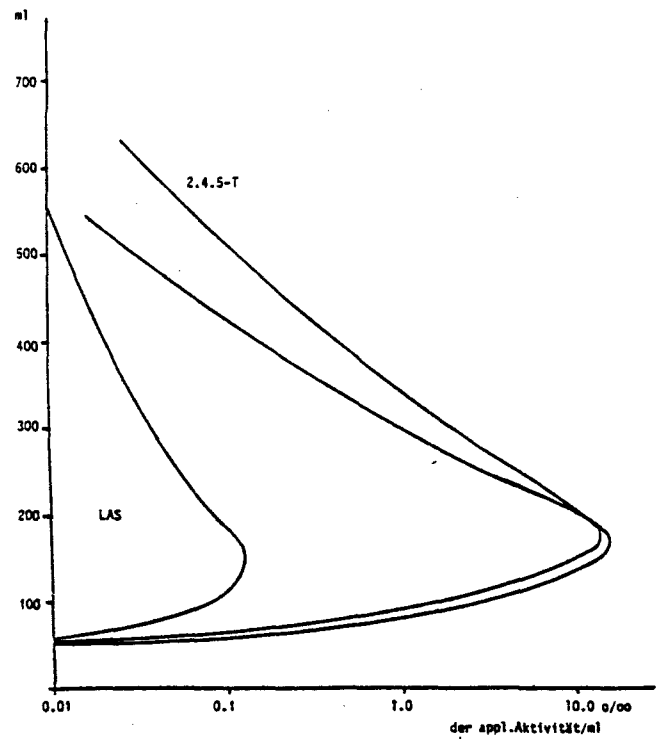


Abb. 7: Wasser-, Herbizid- und Tensidbewegung im Bt-Horizont einer Parabraunerde bei 3 mbar



8: Wasser-, Herbizid- und Tensidbewegung im Bt-Horizont einer Parabraunerde bei 60 mbar

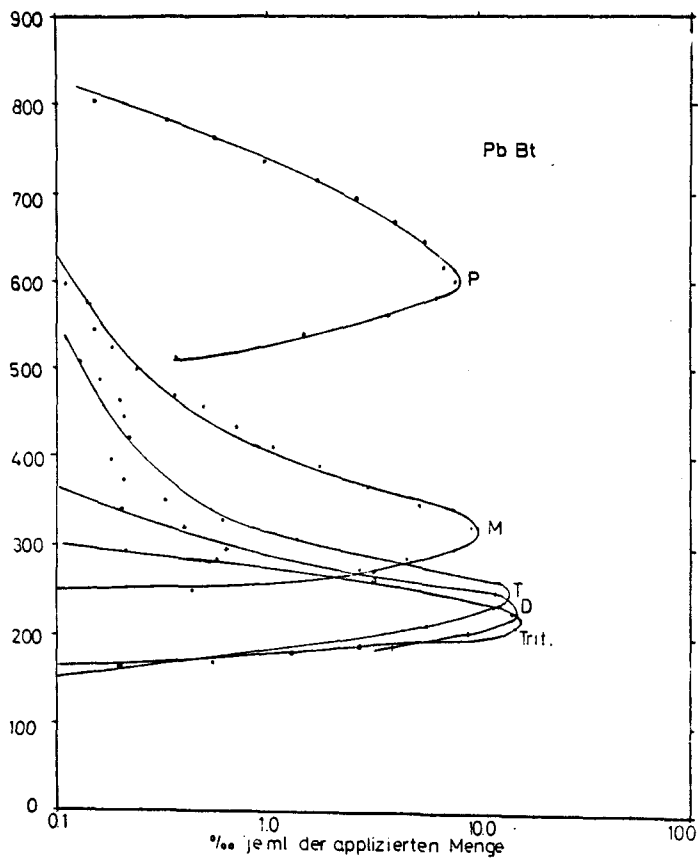


Abb. 9: Wasser (Trit.)- und Herbizidbewegung im Bt einer Parabraunerde (D: 2,4-D, T: 2,4,5-T, M: Monolinuron, P: Pyrazon)



im Vergleich zum gesättigten Fluß zu erklären (Tab. 14).

#### 5.4.3 Brutversuche

Der mikrobielle Abbau sowie die Flüchtigkeit von 2.4.5-T und LAS im Boden sollte unter definierten Laborbedingungen getestet werden, und zwar bei 24 °C und bei 5 °C sowie bei ausreichender und fehlender Sauerstoffversorgung. Gleichzeitig sollte die Wirkung der Chemikalien auf den mikrobiellen Abbau des Bodenhums erfaßt werden. Zur Unterscheidung der genannten Vorgänge wurden  $^{14}\text{C}$ -markierte Chemikalien eingesetzt.

Für die Versuche wurden jeweils 100 g lufttrockene Ah-Horizont-Proben der Berliner Böden mit einer Grundfläche von 30 cm<sup>2</sup> zwischen 3 - 5 cm hoch aufgeschichtet. Diese Proben wurden 10 Tage vor Versuchsbeginn auf etwa Feldkapazität angefeuchtet (bzw. 60 % der Wassermenge gesättigter Gewichtsproben = WK 60). Die Bebrütung erfolgte in einem halboffenen System, das mit CO<sub>2</sub>-freier Laborluft oder N<sub>2</sub> durchgespült wird (s. Abb. 10). Von jeweils 9 Parzellenproben dienten 3 als Blindproben, während 6 Proben jeweils 6 mg 2.4.5-T bzw. 15 mg LAS zugesetzt wurden (was 2 g/m<sup>2</sup> 2.4.5-T bzw. 5 g/m<sup>2</sup> LAS unter Feldbedingungen entspricht), und zwar einschließlich eines  $^{14}\text{C}$ -markierten Anteils mit einer Aktivität von 2,5 bzw. 4 µCi. Zwei der 6 Proben wurden dabei zwecks Hemmung mikrobieller Tätigkeit mit HgCl versetzt. Entbundenes CO<sub>2</sub> wurde in NaOH-Lösung aufgefangen und nach 7 bzw. 14 Tagen titrimetrisch ermittelt, das entbundene  $^{14}\text{CO}_2$  mittels eines Flüssigkeitsszintillationszählers. Gleichzeitig wurden nach 7 bzw. 14 Tagen mittels Korkbohrer den Bodenproben Aliquote entnommen und mit einem "Sample-Oxidizer" der Fa. Packard der  $^{14}\text{C}$ -Anteil des Wirkstoffes im Boden bestimmt (Tab. 16 und 17).

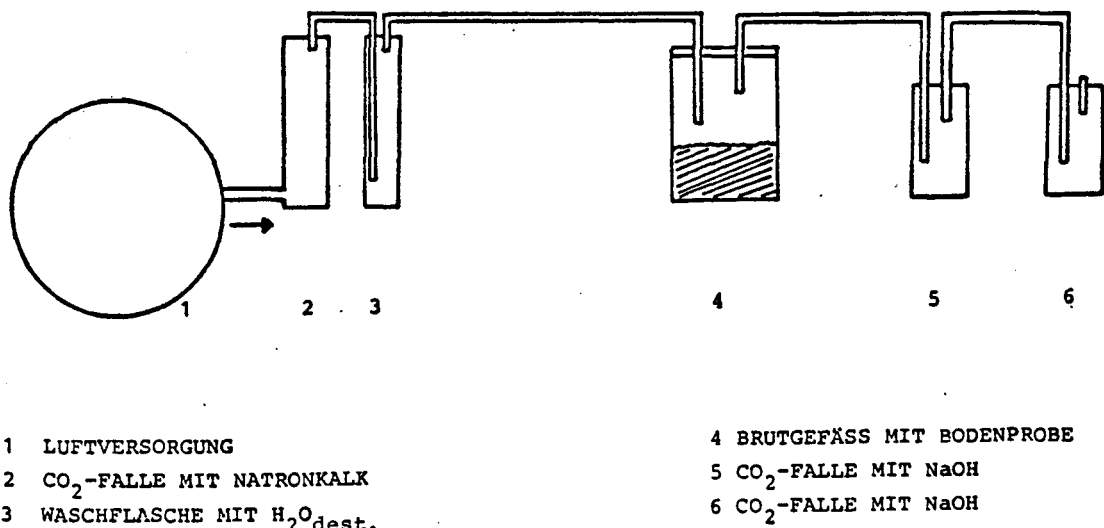


Abb. 10: Schemazeichnung des Abbauparates

Vom 2.4.5-T waren bei 24 °C und normaler Belüftung nach 1 Woche 5 - 15 % des zugesetzten abgebaut, nach 2 Wochen etwa das Doppelte (Tab. 16). Gleichzeitig waren nach 1 Woche 1 - 3 % verdampft, nach 2 Wochen etwas mehr.

Tabelle 16: Mikrobieller Abbau und Verdampfung von 2.4.5-T und LAS in humosen Proben Berliner Böden (23-25 °C; 60 % Wasserkapazität, aerobe Bedingungen) in Abhängigkeit von der Zeit

Aufwandmenge: 2 g/m<sup>2</sup> 2.4.5-T bzw. 5 g/m<sup>2</sup> LAS Probenmenge: 100 g Boden

		<sup>14</sup> C in % des Applizierten im Boden		abgebaut		verdampft	
		2.4.5-T	LAS	2.4.5-T	LAS	2.4.5-T	LAS
<u>nach 7 d</u>							
PaGl	Aeh	87	91	10	7.6	3.3	0.3
Pb	Ap	78	59	10	24	2.7	1.2
Ro	Aeh	96	54	5.2	14	0.7	2.2
RieBe	Ap	82	45	15	52	3.3	2.2
<u>nach 14 d</u>							
PaGl	Aeh	77	34	21	28	3.8	0.7
Pb	Ap	59	30	20	61	3.4	1.6
Ro	Aeh	83	20	11	35	1.3	2.7
RieBe	Ap	65	16	29	73	4.0	2.3

Vom LAS waren bei 24 °C und O<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre nach 2 Wochen 28 - 73 % abgebaut und 0,7 - 2,7 % verdampft (Tab. 16). Bei 5 °C wurden beide Chemikalien kaum abgebaut (Tab. 17).

Sauerstoffmangel unterband den 2.4.5-T-Abbau drastisch und den LAS-Abbau voll-

Tabelle 17: Mikrobieller Abbau und Verdampfung von 2.4.5-T und LAS in humosen Proben Berliner Böden bei unterschiedlichen Temperatur- und Luft-Verhältnissen in Abhängigkeit von der Zeit

Aufwandmenge: 2 g/m<sup>2</sup> 2.4.5-T bzw. 5 g/m<sup>2</sup> LAS Probenmenge: 100 g Boden

		<sup>14</sup> C in % des Applizierten im Boden		abgebaut		verdampft	
		2.4.5-T	LAS	2.4.5-T	LAS	2.4.5-T	LAS
<u>50 °C, aerob</u>							
<u>nach 7 d</u>							
Pb	Ap	92.3	92.0	0.70	0.07	0.33	0.01
Ro	Aeh	90.9	91.3	0.48	0.04	0.25	0.01
<u>nach 14 d</u>							
Pb	Ap	82.5	85.2	2.1	0.12	0.80	0.05
Ro	Aeh	73.0	73.6	1.8	0.09	0.64	0.04
<u>23 - 25 °C, anaerob</u>							
<u>nach 7 d</u>							
Pb	Ap	96.6	-	1.3	0.02	0.27	0.02
Ro	Aeh	101	-	1.1	0.02	0.34	0.02
<u>nach 14 d</u>							
Pb	Ap	89.6	86.8	2.52	0.04	0.71	0.03
Ro	Aeh	91.0	86.7	-	0.05	0.71	0.03
<u>5 °C, anaerob</u>							
<u>nach 7 d</u>							
Pb	Ap	98.9	98.8	0.63	0.02	0.26	0.01
Ro	Aeh	98.2	98.6	0.54	0.01	0.28	0.01
<u>nach 14 d</u>							
Pb	Ap	94.5	88.3	1.59	0.04	0.40	0.03
Ro	Aeh	97.6	89.0	1.41	0.07	0.39	0.02

Anmerkung: Die Wiederfindungsraten von <sup>14</sup>C im Boden ergaben teilweise durch den Sample-Oxidizer bedingte Schwankungen, die bei einer Bilanzierung als Verluste erscheinen.

ständig. In orientierenden Versuchen wurde der Einfluß der Feuchte auf den Abbau und die mikrobiologische Aktivität bzw. den Humusabbau ermittelt. Die optimale Bodenfeuchte variierte dabei zwischen 60 WK beim humusreichen Braunerde-Aeh und 50 % beim humusarmen, zur Verschlämmung neigenden Parabraunerde-Ap (Tab. 18). Humus- und 2.4.5-T-Abbau zeigten die gleiche Tendenz. Ein Vergleich mit einem Brutversuch nach Anderson und Domsch führte zu ähnlichen Ergebnissen.

Tab. 18: Mikrobieller Abbau von 2.4.5-T bei unterschiedlichen Wassergehalten zweier Ah-Horizonte von Berliner Böden (aerobe Bedingungen, Probemenge: 100 g Boden, Aufwandmenge: 1 g/m<sup>2</sup>, 24 °C) sowie deren Einfluß auf den Abbau der organischen Substanz nach 7 Tagen - ein Methodenvergleich

<sup>14</sup> C in % des applizierten, markierten 2.4.5-T							
Boden- typ	-horizont	% WK	Wieder- find.	im Boden	abge- baut	abgebaut Substanz	organische mg CO <sub>2</sub> /100 g Bd.
PaG1	Aeh	50	97.7	90.9	6.9		39
		60	98.0	88.9	9.1		40
		70	102.6	93.8	7.8		34
Pb	Ap	50	99.1	88.9	10.2		23
		60	99.6	90.5	9.3		19
		70	103.0	94.3	8.7		15
<u>Methode Domsch</u>							
Pb	Ap	60	99.8	91.2	8.0		-

#### 5.4.4 Wirkungsversuche

Zur Ermittlung einer Aufnahme durch und Wirkung auf Pflanzen wurden Gefäßversuche im Gewächshaus und Keimversuche in der Klimakammer durchgeführt.

Die Aufnahme von 2.4.5-T und LAS durch Weidelgras in Mitscherlichgefäßen erfolgte durch die Messung <sup>14</sup>C-markiertem 2.4.5-T und LAS. Als Boden diente der Ap-Horizont der Parabraunerde. Die wässrigen Chemikalienlösungen (1 bzw. 10 g/m<sup>2</sup> 2.4.5-T, 1,5 bzw. 50 g/m<sup>2</sup> LAS) wurden direkt auf die Bodenoberfläche appliziert. Die Weidelgraspflanzen waren 3 Wochen vorkultiviert und auf eine Höhe von 2-3 cm

beschnitten. Je nach Bedarf wurden die Gefäße, die in einer Vegetationshalle der natürlichen Witterung ausgesetzt waren, gegossen. Nach 3, 7 und 14 Tagen wurden Grasproben geerntet und nach einer Schockkühlung gefriergetrocknet. Die Weidelgrasproben wurden an einem Sample-Oxidizer der Fa. Packard auf ihren radioaktiven Anteil gemessen, wobei gfs. auch <sup>14</sup>C-Metabolite erfaßt wurden. Insofern ist es sinnvoll, nur die ersten 7 Tage ernsthaft zu bewerten.

Nach 3 Tagen führten 1 g/m<sup>2</sup> appliziertes 2.4.5-T zu einer Konzentration von 0.1 % der Trockensubstanz; 10 g/m<sup>2</sup> ergaben das Zehnfache (Tab. 19).

Vom niedrigen Angebot wurden dabei 2.3 % aufgenommen, vom höheren Angebot hingegen 2.0 %. Nach 7 Tagen stieg die Aufnahme um weitere 20 %.

Die Aufnahme des LAS war nach 3 Tagen geringer als die des 2.4.5-T, stieg nach 7 Tagen aber stark an. Möglicherweise erfolgte zu diesem Zeitpunkt bereits eine

Aufnahme von LAS-Metaboliten. Ein hohes LAS-Angebot von  $50 \text{ g/m}^2$  bewirkte eine überproportional starke Aufnahme.

Tabelle 12: Aufnahme von  $^{14}\text{C}$ -markiertem 2.4.5-T bzw. LAS durch Weidelgras im Gefäßversuch mit Ap-Horizont einer Parabraunerde (1), Angaben in mg

Aufnahme nach Tagen	2.4.5-T			LAS		
	Appl. i. $\text{g/m}^2$	Aufn. i. mg g T.S.	$\text{je } \text{m}^2$	Appl. i. $\text{g/m}^2$	Aufn. i. mg g T.S.	$\text{je } \text{m}^2$
3	1	0.11	18	1	0.08	5.2
	10	1.1	160	5	0.37	20
				50	19	1030
7	1	0.13	12	1	0.60	55
	10	1.4	110	5	5.0	350
				50	19	1300
14	1	0.12	12			
	10	1.8	190			

## 5.5 Integrierende Auswertung

Die eingesetzten Labortests genügen zwei Funktionen. Sie gestatten zum einen eine präzisere Deutung der Feldversuche, da sie unter standardisierten Bedingungen durchgeführt wurden. Außerdem ermöglichen sie ein Nachvollziehen der Feldversuche und damit eine Prognose für künftige Fälle.

Die Gefäßversuche mit Weidelgras (5.4.5) haben den Feldbefund (5.3.2) bestätigt, daß Herbizid und Tensid von Pflanzenwurzeln aufgenommen werden und zusätzlich gezeigt, daß die Aufnahme weitgehend der Chemikalienkonzentration im Boden proportional ist und daß 1 - 3 % der im Felde ermittelten Verluste mit einer Aufnahme durch Pflanzen erklärt werden können.

Die Verdampfungsversuche haben gezeigt, daß 3 - 4 % des 2.4.5-T bei stärkerer Luftbewegung und Temperaturen über  $20^\circ\text{C}$  gasförmig aus dem Boden entweichen können, die aufgrund hoher Humusgehalte und niedriger pH-Werte 2.4.5-T stark binden. Auch LAS war unter den gleichen Bedingungen mit 1 - 3 % flüchtig. Niedrige Temperaturen verminderten gasförmige Verluste stark und zwar besonders die von LAS. Vegetations- und Verdampfungsversuche haben also insgesamt zwar gezeigt, daß bis zu 6 % der Verluste an 2.4.5-T durch Pflanzenentzug und Verdampfen erklärt werden können, daß aber der Hauptanteil der im Feldversuch ermittelten Verluste auf cometabolischen Abbau zurückzuführen ist.

2.4.5-T wurde im Labor langsamer als im Felde abgebaut, was daran liegen mag, daß im Labor lufttrockene Proben verwendet wurden. Die standörtlichen Unterschiede, die raschen Abbau bei der Rieselbraunerde (durch Chemikalienanpassung der Flora), mittleren Abbau beim Paternia-Gley und geringen Abbau bei der

(sorptionsstarken) Rostbraunerde bewirkten, ergaben sich synchron in Feld und Labor. Keine Übereinstimmung ergab sich hingegen bei der Parabraunerde: hier besteht daher der Verdacht, daß ein Starkregenereignis zu Beginn des Feldversuches Verlagerungsverluste verursacht hat, die nicht erfaßt wurden.

Beim LAS war der Abbau im Felde von Beginn an intensiv, während im Labor (abgesehen von der LAS-vorbelasteten Rieselbraunerde) der Abbau verzögert begann, in der zweiten Woche aber die Intensität des Freilandes erreichte. Gute Übereinstimmung ergab sich in der standörtlichen Differenzierung zwischen dem Labor und dem Feldversuch mit hoher LAS-Applikation, wobei die absoluten Unterschiede zwischen den Böden im Labor allerdings größer waren. Auch der Feldbefund, daß bei niedrigen Temperaturen der LAS-Abbau stärker als der 2.4.5-T-Abbau gedrosselt ist, wurde im Labor bestätigt. Brutversuche unter definierten Laborbedingungen erscheinen uns daher geeignet zur Prognose entsprechenden Verhaltens im Felde zu sein.

Feldversuche, Sorptionsversuche und Perkulationsversuche ergaben übereinstimmend, daß insbesondere LAS aber auch 2.4.5-T in humosen Horizonten stärker gebunden, mithin weniger verlagert werden als in humusarmen, und daß in tonreichen Horizonten nur LAS stärker gebunden wird, 2.4.5-T hingegen ungehindert zu wandern vermag. Die Desorptionsversuche und die Perkulationsversuche, und zwar hier besonders diejenigen mit ungesättigtem Fluß, bestätigen und erklären auch die Geländebeobachtungen, daß besonders 2.4.5-T infolge nur lockerer Bindung bei starker Verdünnung der Bodenlösung durch Starkregenereignisse desorbiert wird und damit wandert. Adsorptions/Desorptionsversuche erscheinen also ebenso wie Perkulationsversuche geeignet, das zu prognostizieren. Da sich Adsorption/Desorptionsversuche leichter reproduzieren und kostengünstiger durchführen lassen als Perkulationsversuche kann auf letzteres im allgemeinen verzichtet werden.

Tab. 20: Beziehungen im Verhalten von 2.4.5-T beim Perkulationsversuch bei 3 und 60 mbar Wasserspannung (Rf-Wert; WF 10 % = erforderliche Wassermenge in ml, um 10 % des applizierten 2.4.5-T durchzuwaschen) und dem Kohlenstoffgehalt (% Corg.) der Bodensäulen bzw. den Sorptionskonstanten ( $k_{Ads.}$ ,  $k_{Des.}$ ) nach Freundlich ( $a_0$  = Signifikanz in %)

	N	mbar	% Corg.		$k_{Ads.}$		$k_{Des.}$	
			r	$a_0$	r		r	$a_0$
Rf	6	3	-0.641	-	-0.495		-0.508	-
	4	60	-0.995	0.001	-0.979		-0.985	0.001
WF 10%	6	3	0.745	0.1	0.768		0.775	0.05
	4	60	0.996	0.001	0.989		0.993	0.01

Korrelationsrechnungen bestätigen den engen Zusammenhang zwischen dem Verhalten des 2.4.5-T bei Perkolation und Sorption allerdings nur für erstere im ungesättigten Fluß, der aber unter Feldbedingungen dominiert (Tab. 20). Auch zwischen dem Labor-rf-Wert und der Wiederfindung im Felde (als Maß für geringen mikrobiellen Abbau infolge starker Sorption) ergab sich nur für den ungesättigten Fluß eine signifikante Beziehung (Tab. 21). Der Zusammenhang zwischen Anreicherung im Ah und hoher Wiederfindungsrate im Solum ist Tab.21a zu entnehmen.

**Tab. 21:** Beziehungen im Verhalten von 2.4.5-T beim Sommer-Feldversuch (WF<sub>1</sub> bzw. WF<sub>8</sub> = Wiederfindung in % des Appl. nach 1 bzw. 8 Wochen) und beim Perkulationsversuch (Rf-Wert; WF 10% = s. Tab.20) bzw. beim Sorptionstest (k<sub>Ads.</sub>, k<sub>Des.</sub>: s. Tab. 20)

Labor Feld		Rf				WF 10 %				kAds.		kDes.	
		3 mbar		60 mbar		3 mbar		60 mbar					
		N	r	N	r	N	r	N	r	N	r	N	r
WF <sub>1</sub>	6	-0.732	4	-0.983	6	0.805	4	0.991	27	0.503	15	0.549	
a <sub>0</sub>		0.05		0.001		0.02		0.01		0.01		0.05	
WF <sub>8</sub>	6	-0.768	4	-0.985	5	0.545	4	0.992	29	0.489	15	0.916	
a <sub>0</sub>		0.05		0.001		-		0.01		0.01		0.001	

**Tab. 21a** Beziehungen zwischen der Zeit hälftiger Wiederfindung mit 1 bzw. 10 g/m<sup>2</sup> applizierten 2.4.5-T im Bodensolum und den 2.4.5-T-Gehalten (in % des Applizierten nach 1-8 Wochen im Ah bzw. der Verlagerungstiefe (in cm) unterhalb des Ah nach einer Woche

	1 g 2.4.5-T/m <sup>2</sup>				10 g 2.4.5-T/m <sup>2</sup>			
	Ah		cm		Ah		cm	
	N	r	N	r	N	r	N	r
n. 1 Woche	9	0.785	9	0.146	4	0.979	6	-0.356
a <sub>0</sub>		0.01		-		0.001		-
n. 2 Wochen	9	0.826			4	0.919		
a <sub>0</sub>		0.01				0.01		
n. 4 Wochen	9	0.951			4	0.989		
a <sub>0</sub>		0.001				0.001		

Bundesminister für Forschung und Technologie

Abschlußbericht Nr. 03 7212

Bindung, Aufnahme und Bewegung von  
Schwermetallen in bzw.  
aus Böden

von

E. Schlichting  
L. Monn  
H.K. Kleudgen  
G. Spohn

April 1983

## 6. BINDUNG, AUFNAHME UND BEWEGUNG VON SCHWERMETALLEN IN BZW. AUS BÖDEN

von E. Schlichting und L. Monn unter Mitarbeit von H.K. Kleudgen und G. Spohn

### 6.1 Spezielle Ziele

Böden zugeführte Schwermetalle können von Bodenbestandteilen gebunden (mit ihnen vom Abflußwasser abgespült), aus ihnen von Pflanzen aufgenommen oder mit dem Sicker- bzw. Flußwasser ausgewaschen werden. Ob aus ihrer und ggf. aus welcher mit einfachen Methoden zu ermittelnden Bindung die künftige Verteilung auf die anderen Ökosystem-Komponenten zu erschließen ist, war daher durch Untersuchungen



an solchen Ökosystem(ausschnitt)en zu ermitteln. Da nicht eine eingetretene Kontamination zu diagnostizieren, sondern eine eintretende zu prognostizieren war, konnten (entgegen dem Gutachter-Vorschlag) nicht unkontrolliert kontaminierte Standorte untersucht, sondern mußten definierte Verbindungen in bekannten Dosen appliziert werden.

Die meisten Schwermetalle können als Kat-, mehrere als Anionen und einige in Abhängigkeit vom Medium- $E_h$ /pH als Kat- oder Anionen an Tonminerale und Humusstoffe oder Sesquioxide und Carbonate, aber an alle Stoffe nur dann in stärkerem Ausmaß gebunden werden, wenn nicht eine - in quell/schrumpfenden Böden temporär und lokal - schnelle Sickerung eine Gleichgewichtseinstellung verhindert. Daher waren entsprechende Böden in Baden-Württemberg (einige weitere auf Wunsch des Projektträgers) mit  $Cd^{2+}$  und  $Hg^{2+}$  sowie  $Cr_2O_7^{2-}$  und  $SeO_3^{2-}$  - zu kontaminieren, deren Sorption zu charakterisieren (auf Wunsch des Projektträgers durch Ad-/Desorptionsisothermen) und deren Verteilung auf die o.a. Ökosystem-Komponente zu untersuchen.

## 6.2 Chemikalien und Methoden

Die Metalle wurden als  $Cd(NO_3)_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$  und  $Na_2SeO_3$  (p.a. Merck) eingesetzt.

### 6.2.1 Ad- und Desorptionsstudien

2 - 10 g lufttrockener Feinboden wurden je g mit 5 ml 0.01 M  $Ca(NO_3)_2$ -Lösung, die 0, 5, 25, 125  $\mu g$   $Cr^{VI}$  bzw. 0, 1, 5, 25  $\mu g$  Cd enthielten, 48 h (später 125 statt 1  $\mu g$  Cd und 16 statt 48 h \*) bei  $25 \pm 5$  °C geschüttelt, mit 3000 Upm in Glas-Zentrifugenbechern abzentrifugiert, der mit 125  $\mu g/g$  (z.T. auch der mit 1,5 und 25  $\mu g$ ) beladene Bodensatz 3x mit 5 ml  $Ca(NO_3)_2$  je g je 10 min geschüttelt und wie vorher zentrifugiert. In den Lösungen wurde Cd polarographisch, Cr mittels AAS mit  $C_2H_2$ /Luft-Flamme (bei geringen Konzentrationen mittels FAAS mit Graphitrohrküvette) gemessen. Aus der Differenz zum Angebot wurde die Konzentration in der Festphase ( $C_F$  in  $\mu g/g$ ), aus dieser und der Konzentration in der Lösungsphase ( $C_{LA}$  bzw.  $C_{LD}$  in  $\mu g/ml$ ) sowie der Steigung ( $n_A$  bzw.  $n_D$ ) nach  $K = C_F : C_L^{1/n}$  die Ad- bzw. Desorptionskonstante ( $K_A$  bzw.  $K_D$ ), bei Desorption lediglich der 125  $\mu g/g$ -Beladung nur der %-Anteil des De- am Adsorbierten errechnet. Die Ergebnisse (bei Cd in Klammern die in der 5, 25, 125  $\mu g/g$ -Beladung ermittelten  $K_A$ -Werte) sowie die Korrelationen zu anderen Bodenmerkmalen sind in Tab. 22 aufgeführt.

Im Falle Cd stieg die Sorption und sank die Desorption besonders mit Anstieg der Kalkgehalte (bzw. pH) im Falle Cr mit derjenigen der Humus- und Sesquioxidgehalte oder der P-Sorption (und sinkendem pH).

### 6.2.2 Wasseranalysen

Es wurde in Sickerwässern Cd nach Anreicherung als APDC-DDDC-Komplex bei pH 5 in MIBK nach Kinrade u. van Loon (1974) in der  $C_2H_2$ /Luft-Flamme, Cr wie bei

---

\* 48 h- und 16 h-Werte unterschieden sich kaum

6.2.1 in Aquarienwässern Cd und Cr direkt mittels FAAS bestimmt (= Cd<sub>1</sub> bzw. Cr<sub>1</sub>).

#### 6.2.3 Bodenextrakte

Es wurden 10g lufttrockenen Feinbodens mit 100 ml 1N NH<sub>4</sub>-Acetat (pH 4.8) 2 h bei ca. 20 °C geschüttelt und in der Lösung Cd und Cr wie bei 6.2.2 bestimmt (= Cd<sub>a</sub> bzw. Cr<sub>a</sub>).

#### 6.2.4 Pflanzenanalysen

Es wurden 2 g trockenen Materials in einem kontinuierlich arbeitenden Naßaufschlußgerät mit 15 ml HNO<sub>3</sub> + 0,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (beide konz.) aufgeschlossen, die mit 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzten und mit H<sub>2</sub>O auf 50 ml aufgefüllten Lösungen auf Cd wie bei 6.2.2 und auf Cr mittels AAS mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O-Flamme untersucht (im Falle der Wasserpflanzen nach Komplexierung mit DDDC bei pH 2 und Cr mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O/Luft-Flamme).

#### 6.2.5 Boden- und Sedimentanalysen

Es wurden 10 lufttrockener Feinerde mit 50 ml Königswasser abgeraucht, die mit H<sub>2</sub>O auf 100 ml aufgefüllten Lösungen auf Cr wie bei 6.2.4 und nach erneutem Abrauchen und Aufnahme in 0.5 N HCl auf Cd wie bei 6.2.2 untersucht (= Cr<sub>t</sub> bzw. Cd<sub>t</sub>).

#### 6.2.6 Analytische Probleme

Bei der Polarographie von Hg, Se und Cr (und letzterer Ionenspezies) waren matrixbedingte Störungen so stark bzw. Versuche zu ihrer Ausschaltung so erfolglos, daß diese Bestimmungen - zumal angesichts ihres hohen Zeitbedarfs - abgebrochen wurden. Die AAS-Bestimmung von Hg (Kaltdampftechnik) und Se (Hydridverfahren) wurde so weit ausgearbeitet, daß mit der Analyse von Hg in Wässern und von Se in Pflanzen- und Bodenproben hätte begonnen werden können (bei Hg in Pflanzen- und Bodenproben war noch der Aufschluß, bei Se in Wässern der Störeinfluß vieler Elemente problematisch). Diese - u.a. infolge der Instabilität der Eichkurven - sehr zeitaufwendigen Analysen mußten aber zurückgestellt werden, um in der verfügbaren Zeit wenigstens die umfangreichen Cr- und Cd-Analysenserien abschließen zu können.

### 6.3 Feld-, Gewächshaus- und Laborversuche

#### 6.3.1 Versuchsanlage

Feldversuche: Die bis auf 15 zuvor mit Weidelgras eingesäten und gedüngten Standorte 11 - 15 wurden vom 24. bis 28.6.80 zur Hälfte je m<sup>2</sup> mit 0.3 g Cd, 0.3 g Hg, 15 g Cr und 1.5 g Se in wäßriger Lösung kontaminiert (= K), zur Hälfte unbehandelt gelassen (= U). Entsprechend wurde bei 1 und 2 am 3.12.1980, bei 7 am 13.5.81, bei 8 am 10.7.82 und bei 10 am 15.7.82 verfahren.

An den Standorten 11 - 15 wurden vom 7./8.7. bis zum 5.11.80 14-täglich und bis zum 23.11.81 6-wöchentlich Wassergehalte (WG), Redoxpotentiale (Eh), Temperaturen (T) und Tensionen (pF) gemessen, Proben entnommen von Bodenprofilen und Sickerwässern (angesäuert mit HNO<sub>3</sub>) zur Schwermetallanalyse und von Krümen (tiefgekühlt) zur Bestimmung der N-Mineralisierung nach Runge (1970), sowie der jeweils weidereife Aufwuchs geerntet (bei 50 °C getrocknet). - An den anderen Standorten wurden nach verschiedenen Zeiten Bodenprofil-Proben für Schwermetallbestimmungen genommen und auf dem Standort 1 auch der Aufwuchs geerntet (auf 7 gesätes Gras war nicht gewachsen).

Gefäßversuche: Am 20.4.80 wurden in Triplikaten je 2 kg "Krumen" (0 - 20 cm) der Standorte 11 - 15 in Kunststofftöpfen (unter Volumenausgleich mit Quarzsand) ebenfalls mit *Lolium perenne* (Vigor) angesät, NPK-gedüngt (entzugsgemäß nachgedüngt) und mit den Schwermetallsalzen in den Dosen 0, I (1 mg Cd, 1 mg Hg, 50 mg Cr, 5 mg Se/kg, wie in den Feldversuchen) und II (10 x I) versetzt. Der jeweils "weidereife" Aufwuchs wurde geerntet.

Brutversuche: Die C-Mineralisierung wurde in Duplikaten an je 50 g TS feldfrischer "Krumen", die wie beim Gefäßversuch kontaminiert worden war, nach 1- bis 10-tägiger, die N-Mineralisierung nach weiterer 32-tägiger Bebrütung in 100 ml-Petrischalen mit 32 cm<sup>2</sup> Oberfläche bestimmt. Im 1 : 10-Extrakt dieser (sowie der entsprechend 6.3.1 entnommenen) Proben mit 0.025 N CaCl<sub>2</sub> wurden NO<sub>3</sub> (vor und nach Reduktion; Navone, 1964) und NH<sub>4</sub> (mit Indophenol; Wagner, 1969) photometriert.

Aquarienversuche: Durch Abschlämmen der Fraktion < 0,02 mm aus den "Krumen" der Standorte 15 (hier 12 - 25 cm und Zusatz von 1 ppm Hg, da A zu humos war und vermutlich früheren Hg-Zusatz band) und 11 (0 - 10 cm) mit Leitungswasser oder durch Erosion von 12 bei 60 mm Regen/30 min wurde Erosionsmaterial gewonnen, in 500 g-Portionen in 12 l-Aquarien mit Leitungswasser aufgeschlämmt (dieses zur Einstellung von pH = 6 mit CO<sub>2</sub> begast und von NO<sub>3</sub>-N = 0.9 ppm bei 15 und 12 nachgedüngt) und jeweils in Triplikaten mit Preßluft (= O<sub>2</sub>) oder nach Zusatz von 1 mmol Glucose mit N<sub>2</sub> begast. Je Gefäß wurden 24 aus (im Falle 11 kalk-) oligotrophen Gewässern entnommene Sprosse von *Potamogeton crispus* an 4 Glasringen befestigt eingesetzt. In den auf 16 ± 1 °C gekühlten und 14 h/d mit 25 ± 0,5 W/m<sup>2</sup> an der Wasseroberfläche tageslichtbestrahlten Aquarien wurden täglich pH, Eh und T sowie Konstanz des Gasflusses kontrolliert und wöchentlich die Sedimente aufgewirbelt. Nach 1, 2 und 3 Wochen wurden Wasserproben entnommen und Aliquote der Pflanzen geerntet (Probenbehandlung analog den Feldversuchen).

### 6.3.2 Verteilung in Bodenprofilen und Kontamination von Sickerwasser

In den Berliner Standorten (s. Tab. 23) 1 (Pb) drang die Zufuhr an Cd sowie Cr und 2 (Ro) die an Cd auch nach einem Jahr kaum über den Oberboden und nur die an Cr langsam in den Unterboden vor, was allenfalls bei 1 und Cd sowie 2 und Cr mit entsprechenden Unterschieden in den KA-Werten zu erklären ist (nach einem Jahr erst angestiegene Gesamtgehalte an Cr in 1 und Cd sowie Cr in 2 lassen sich schwer deuten). - Dagegen entsprechen die geringe Tiefenverlagerung von Cd und die deutlich von Cr im Hamburger Standort 7 (PgGl) recht gut den unterschiedlichen KA-Werten. Daß nach 20 Wochen in der Krumen wohl die Cd<sub>a</sub>-, aber nicht die Cr<sub>1</sub>-Gehalte anstiegen, läßt sich mit Kapillarahub bei zum Oberboden steigenden KA<sub>Cd</sub>- und fallenden KA<sub>Cr</sub>-Werten deuten. - In den Hessen-Standorten 8 (CaGl) und 10 (Be) entspricht die ziemlich schnelle Cr-Umlagerung den geringen KA<sub>Cr</sub>-Werten, nicht aber die starke Cd-Umlagerung in 8 dem hohen KA<sub>Cd</sub>-Wert. Die Cd-Analysen von 10 (Be) sind schwer zu deuten, weil die Zunahme der Cd<sub>t</sub>-derjenigen der Cd<sub>a</sub>-Gehalte voraufgeht, ohne daß Anhaltspunkte für eine Cd-Fixierung (hohe Ad-, geringe Desorption) vorlägen. Allgemein ließe sich also bei diesen Böden die Umlagerung von Cr aus den KA<sub>Cr</sub>-Werten (bis auf Pb 1) weit besser vorhersagen als die von Cd aus den KA<sub>Cd</sub>-Werten.

Tab. 22: Cd- und Cr-Sorptionscharakteristika der Böden  
nach  $C_F = K \cdot C_L$  (Freundlich-Isotherme), wobei  $C_F = \mu\text{g/g}$  in fester,  $C_L = \mu\text{g/ml}$   
in flüssiger Phase und  $K = \mu\text{g/g}$  bei  $1 \mu\text{g/ml}$ .

Bodenform/ Horizont	$K_{A_{Cd}}$	1)3)	$n_{A_{Cd}}$	% Cd-D.2)	$K_{A_{Cr}}$ 3)	$n_{A_{Cr}}$	% Cr-D.	Signifikanz: >99 % 1) $( ) = 25 \text{ ppm}$ 2) $( ) = K_{Cd}, n_{Cd}$ 3) $(x) = \text{Adsorption } \times \%$
1. Parabraunerde aus Geschiebemergel								
Ap		(144.2)	(1.04)	4.7	3.4	1.69	0.4	
Al		( 37.2)	(1.16)	30.5	(<10)	n.b.	2.1	
Bt	91.5		1.09	n.b.	1.8	0.69	n.b.	
Cc	381		1.09	"	2.0	1.08	"	
2. Rostbraunerde aus Geschiebesand								
Aeh		( 4.3)	(1.16)	46.2	109.5	1.02	0.9	
Bv	(<10)		n.b.	n.b.	11.5	2.08	10.8	
C	(<10)		"	"	8.7	2.17	n.b.	
3. Rieselbraunerde aus Geschiebesand								
Ap	62.9		0.97	n.b.	(<10)	n.b.	n.b.	
Bv	24.9		0.98	"	(<10)	"	"	
C	10.7		1.06	"	(<10)	"	"	
4. Paternia-Gley aus Auensand								
Aeh	68.2		1.23	0.7	132.5	1.23	0.7	
Gor	66.7		1.25	n.b.	(<10)	n.b.	n.b.	
5. Pseudogley aus Geschiebelehm								
Ap	68.1	( 52.2)	1.15	27.7(66.8,1.30)	6.8	2.70	n.b.	
Alg	7.2		1.06	n.b.	6.4	2.04	"	
Bg	(<10)		n.b.	"	7.9	1.96	"	
Btg	(<10)		"	"	12.0	1.85	"	
6. Braunerde-Gley aus Geschiebesand								
Ap	7.2		1.06	n.b.	7.7	2.56	n.b.	
BvGo	5.2		1.04	"	4.8	1.56	"	
Gro	7.4		1.09	"	(<25)	n.b.	"	
Gr	2.2		1.05	"	(<10)	"	"	
7. Pseudogley-Gley aus Geschiebelehm								
Ap	294	(254)	1.02	4.2	7.5	2.22	0.9	
Bvg	124	( 76)	1.08	10.9	5.2	1.85	28.5	
IIbG	67.6		1.20	n.b.	10.4	1.56	29.8	
Go	n.b.		n.b.	"	7.2	1.41	n.n.	
Gor	41.5		1.04	"	6.8	1.27	"	
8. Kalkgley aus Seekreide								
Ah	1796	(824)	0.99	(1.12)	1.1	25.6	2.50	
Goc	1069	(658)	1.02	(1.14)	1.6	(<10)	n.b.	
IIGo	158.6		0.98	n.b.	(<10)	"	"	
9. Moorgley aus Auenlehm								
H		( 27.2)		(1.14)	n.b.	222.5	1.08	
HA		( 85.1)		(1.30)	"	n.b.	n.b.	
Gr	8.7		1.15	"	2.1	1.39	"	
10. Braunerde aus Fließerde/Granit								
Ah	6.1	( 6.4)	1.10	(1.06)	76.1 (21.4,1.06)	3.8	3.33	
Bv	15.3		1.32	"	n.b.	27.9	1.82	
C	0.02		1.04	"	4.8	1.32	n.b.	
11. Rendzina aus Kalkstein								
Ap		(1138)		(1.12)	1.2	2.5	1.79	
C1		(3815)		(1.14)	0.57	0.86	1.67	
C2		(3258)		(1.05)	"	(<5)	n.b.	
C3		(7064)		(1.01)	"	(<5)	"	
12. Rigosol aus Löss								
A(h)		( 520)		(1.22)	2.4 (422,1.32)	(< 5)	n.b.	
C1		( 777)		(1.10)	2.1	(< 5)	"	
C2		( 993)		(1.01)	n.b.	(< 5)	"	
13. Pelosol aus Mergelton								
Ap	4448	( 985)	1.05	(1.33)	0.8	(<10)	n.b.	
Ba	471	( 264)	1.11	(1.26)	3.5	(<10)	"	
BC	786		1.11	"	n.b.	(<10)	"	
14. Parabraunerde aus Kalkstein								
Ap	100.2	( 66.6)	1.06	(1.16)	19.6(81.7,1.23)	17.5	2.27	
Bt	150.6	( 75.1)	1.04	(1.27)	19.4	13.8	1.59	
BC	47.1		1.05	"	n.b.	10.9	1.41	
15. Ockerbraunerde aus Ton/Sandstein								
Ofh	11.9		0.71	"	n.b.	90.0	0.98	
Ah	8.4	( 8.2)	0.95	(1.09)	65.3(14.9,0.99)	155.7	0.91	
AhBvs	10.8	( 6.8)	0.98	(1.11)	74.2	436.6	0.95	
Bkg	1.5		1.06	"	n.b.	155.7	1.35	
Bgkv	3.6		1.06	"	"	92.9	1.47	
Cgv	2.0		1.00	"	"	47.7	1.49	

1)  $K_{A_{Cd}}$

Korrelation  
mit % Corg.  
mit % CaCO<sub>3</sub>  
mit pH CaCl<sub>2</sub>  
mit o/oo Fe<sub>o</sub>  
mit P<sub>sorb</sub>

$r = 0.478; y = 0.036 x + 1.9$   
 $r = -0.506; y = -0.008 x + 5.5$   
 $r = 0.738; y = 0.1 x + 2.0$   
 $r = 0.611; y = 1.0 x + 181$   
 $r = 0.738; y = 0.085 x + 1.2$   
 $r = -0.876; y = -0.051 x + 7.1$   
 $r = 0.676; y = 0.31 x - 0.01$   
 $r = 0.633; y = 3.29 x + 154$   
 $r = 0.797; y = 0.016 x + 7.6$   
 $r = 0.458; y = 0.009 x + 1.8$   
 $r = 0.456; y = 0.001 x + 5.3$

Tab. 23: Schwermetallgehalte und -mengen in unbehandelten (u) und kontaminierten (K) Böden (t, a in mg/kg sowie  $\Sigma$  6 dm in mg bzw. g/m<sup>2</sup>) im Durchschnitt (U) und zu verschiedenen Terminen (Wochen nach Kontamination)

	Tiefe	Cd <sub>t</sub>			Cd <sub>a</sub>			Cr <sub>t</sub>			Cr <sub>a</sub>		
		U	K0	46	U	K0	46	U	K0	46	U	K0	46
Pb (1)	0- 20	1.10	1.65	1.20	1.00	1.16	1.19	18.6	19.4	32.0	< 0.1	0.1	1.0
	- 65	0.27	0.40	0.19	0.19	0.29	0.15	14.0	16.5	15.0	< 0.1	< 0.1	0.2
	-100	0.04	0.03	0.06	< 0.01	0.02	0.02	25.3	24.5	23.3	< 0.1	< 0.1	0.9
	-130	0.05	0.11	0.07	0.02	0.07	0.05	28.2	25.8	29.3	0.1	0.1	0.3
	-150	0.06	0.11	0.07	0.05	0.09	0.04	24.1	21.0	25.8	0.3	0.4	0.2
	mg/m <sup>2</sup> $\Sigma$ 6 dm	530	792	509	445	562	480	15.19*	17.10*	20.14*	n.b.	32	452
Ro (2)	0- 15	0.15	0.64	1.39	0.10	0.43	0.96	5.4	4.4	6.3	0.1	0.2	1.6
	- 60	0.04	0.37	0.05	0.04	0.21	0.05	4.0	3.2	9.6	0.1	0.1	1.6
	-100	0.02	0.03	0.02	< 0.01	0.03	0.02	2.9	3.5	4.1	0.1	< 0.1	0.2
	-150	0.02	0.02	0.02	< 0.01	0.02	0.01	3.2	4.2	5.0	0.1	< 0.1	0.2
	mg/m <sup>2</sup> $\Sigma$ 6 dm	50	331	279	41	200	202	3.31*	2.66*	6.74*	76	94	1223
PgGl (7)	0- 20	0.59	2.29	2.39	0.38	1.39	1.92	39.1	128.7	94.3	0.3	10.3	7.2
	- 40	0.34	0.71	0.26	0.13	1.37	0.16	28.8	59.5	37.0	0.2	2.7	1.5
	- 68	0.36	0.17	0.07	0.16	0.09	0.03	34.0	21.9	33.2	0.2	0.5	0.6
	- 93	0.26	0.13	0.06	0.05	0.15	0.03	31.7	30.8	25.2	0.1	0.5	0.8
	-140	0.14	-	0.08	0.06	-	0.02	31.8	-	30.4	< 0.1	-	0.3
	mg/m <sup>2</sup> $\Sigma$ 6 dm	329	781	657	169	720	508	26.29*	52.46*	41.38*	179	3306	2277
Be (10)	0- 7	0.41	10.80	2.64	0.25	8.52	2.41	21.4	113.5	102.5	0.5	18.9	13.2
	- 15	0.24	4.12	1.02	0.21	3.34	0.86	6.4	111.5	54.3	0.5	11.6	4.5
	- 40	0.19	1.73	0.31	0.08	0.33	0.20	24.4	96.2	44.5	0.3	5.0	5.1
	- 60	0.13	0.14	0.10	0.02	0.03	0.03	35.4	51.9	54.0	0.2	2.1	2.5
	- 90	0.05	0.10	0.11	< 0.01	0.04	0.04	39.7	41.2	49.5	0.1	0.3	0.1
	mg/m <sup>2</sup> $\Sigma$ 6 dm	105	1396	318	53	840	257	11.77*	45.69*	27.22*	156	3487	2698
CaGl (8)	0- 25	0.30	2.25	1.09	0.28	1.79	1.00	16.9	79.0	73.8	0.1	3.2	4.0
	- 40	0.17	1.61	0.47	0.14	1.42	0.44	11.7	34.5	42.8	0.3	2.1	2.0
	- 60	0.06	0.58	0.13	0.05	0.29	0.13	7.8	22.5	17.8	0.5	1.0	0.8
	- 75	0.04	0.28	0.13	0.03	0.24	0.13	8.5	19.7	20.4	0.3	0.4	0.5
	- 90	0.02	0.18	0.06	< 0.01	0.11	0.06	7.9	16.2	12.9	0.2	0.4	0.7
	mg/m <sup>2</sup> $\Sigma$ 6 dm	119	999	380	105	773	353	8.42*	31.38*	30.56*	226	1457	1540

Im Pelosol (s. Tab. 24) werden trotz geringer  $k_f$ -Werte Cd trotz hoher KAK- und mittlerer (zur Tiefe ansteigender)  $KA_{Cd}$ -Werte und Cr entsprechend der geringen Cr-Sorption ziemlich schnell bis in den BC-Horizont umgelagert. In der gut durchlässigen Ockerbraunerde wird dagegen Cd trotz hoher KAK entsprechend den geringen  $KA_{Cd}$ -Werten schnell, Cr entsprechend den hohen P-Sorptions- und  $KA_{Cr}$ -Werten nur sehr wenig in den Unterboden verfrachtet. Umgekehrt verhält sich bei gleich guter Permeabilität die Rendzina, wo entsprechend den hohen  $KA_{Cd}$ - und den geringen  $KA_{Cr}$ -Werten Cd kaum und Cr stark in den Unterboden verlagert wird. In der Parabraunerde (14) wird trotz hoher Wasserleitfähigkeit bei mittleren KA-Werten Cd auch wenig, Cr dagegen deutlich bis in den BC transportiert. Der Rigosol entspricht in geringer Cd- und deutlicher Cr-Translokation bei hohen  $KA_{Cd}$ - und geringen  $KA_{Cr}$ -Werten der Rendzina. - Allgemein ließe sich hier also die Umlagerung von Cd (außer beim Pelosol) und Cr (außer bei Pb 14) aus den entsprechenden KA-Werten recht gut prognostizieren.

Die Kontamination des Grundwassers (s. Tab. 24) ist in den Fällen Pe (13) bei Cd und Pb (14) bei Cr geringer und bei Cd in den Fällen Re (11) und Ri (12) höher als nach den Tiefenfunktionen der Gehalte in den Böden zu erwarten, entspricht ihnen aber in den anderen Fällen. Sie steigt bei Cd in der Folge Pe (13) < Ri (12) = Re (11) < Pb (14) < Oe (15) und bei Cr in derjenigen Oe (15) < Pb (14) < Re (11) < Pe (13) < Ri (12) und entspricht damit bei Cd mit Ausnahme von Re (11) (sowie Pe (13)) annähernd und bei Cr sehr gut der Abfolge der KA-Werte.

### 6.3.3 Schädigung und/oder Kontamination von Weidelgras

In den Feldversuchen in Baden-Württemberg (s. Fig. 11 und 12) schädigte die Bodenkontamination nur den ersten Aufwuchs an den Standorten Pelosol sowie Rigosol wesentlich und bei der Parabraunerde mäßig, förderte ihn sogar im Falle der Rendzina. Die Ertragsunterschiede wurden jedoch in einem Jahr nahezu ausgeglichen. Diese Abfolge entspricht etwa derjenigen der  $KA_{Cr}$ -Werte und deutet auf Cr-Schäden (die Ertragserhöhung bei der Rend. ist damit jedoch nicht zu erklären).

Die Cd- und Cr-Mehrentzüge waren bei der Rendzina besonders infolge sehr hoher Anfangsgehalte an Cd und hoher an Cr bei starkem Aufwuchs - und bei der Parabraunerde - bei gleichmäßig stark bzw. mäßig erhöhten Cd- bzw. Cr-Gehalten - höher als beim Pelosol trotz - im Falle Cr sehr - hoher Anfangsgehalte und beim Rigosol trotz mäßiger. Die Abnahme der Cr-Entzüge aus dem Pelosol beim 2. Schnitt verläuft parallel zur Abnahme der  $Cr_t$ -Mengen (0 - 60 cm) in 10 Monaten

Tab. 24: Schwermetallgehalte und -mengen in unbehandelten (U) und kontaminierten (K) Böden (t, a, in mg/kg sowie  $\Sigma$  6 dm in mg bzw. g/m<sup>2</sup>) desgleichen in Sickerwässern (l, in µg bzw. mg/l sowie in µg bzw. mg/m<sup>2</sup> u. Monat) im Durchschnitt (U) und 2 bzw. 72 Wochen nach Kontamination

	cm	Cd <sub>t</sub>			Cd <sub>a</sub>			cm	Cd <sub>l</sub>			Cr <sub>t</sub>			Cr <sub>a</sub>			cm	Cr <sub>l</sub>		
		U	K2	72	U	K2	72		U	K2-36	37-72	U	K2	72	U	K2	72		U	K2-36	37-72
Pe (13)	0-30	0.21	0.95	1.04	0.08	0.75	0.47	-60	0.45	0.39	0.55	74.3	102.3	167.5	0.4	7.6	4.2	-60	0.001	13.67	2.98
	-70	0.07	0.81	0.19	0.04	0.67	0.10					72.8	69.0	96.0	0.3	2.8	1.5				
	-90	0.01	0.05	0.05	0.01	0.04	0.01					74.8	62.8	82.0	0.1	0.3	0.2				
	$\Sigma$ 6 dm	114	722	503	50	583	233					60.4 <sup>x</sup>	70.2 <sup>x</sup>	108.0 <sup>x</sup>	288	4261	2335				
Oe (15)	8- 0	0.33	-	-	0.27	7.46	4.90					23.5	-	209.9	0.8	30.4	33.0				
	0-12	0.18	2.16	1.42	0.13	1.42	0.74					28.1	146.5	153.3	2.9	15.2	15.0				
	-25	0.13	2.20	1.07	0.12	1.72	0.60					45.6	162.5	72.7	3.0	11.5	9.0				
	-39	0.08	0.57	0.47	0.08	0.42	0.28					43.8	87.0	57.7	3.9	3.6	8.4				
	-60	0.04	0.58	0.20	0.03	0.45	0.08					59.1	81.5	57.0	4.7	3.7	4.5				
	-90	0.02	0.08	0.01	0.01	0.03	0.01					33.3	34.5	20.0	2.7	2.6	2.7				
	$\Sigma$ 6 dm	37	(396)	(208)	31	445	206					19.6 <sup>x</sup>	(39.7) <sup>x</sup>	31.3 <sup>x</sup>	1558	3040	3427				
Re (11)	0-22	0.41	1.08	1.19	0.21	0.89	0.79					28.9	67.3	61.0	0.3	5.9	1.3				
	-35	0.25	0.27	0.13	0.18	0.21	0.10					13.6	30.3	41.0	0.4	3.6	1.2				
	-60	0.11	0.10	0.19	0.09	0.09	0.10					10.0	14.8	23.0	0.5	2.6	1.1				
	-90	0.10	0.10	0.10	0.08	0.09	0.06					7.1	8.8	16.0	0.6	2.6	1.0				
	$\Sigma$ 6 dm	169	332	388	103	273	233					11.7 <sup>x</sup>	25.1 <sup>x</sup>	27.3 <sup>x</sup>	264	2680	789				
Pb (14)	0-25	0.25	1.25	0.94	0.11	1.03	0.50	-60	0.75	0.55	1.00	42.3	96.0	111.0	0.4	5.8	4.8	-60	0.001	1.44	0.33
	-55	0.14	0.21	0.19	0.07	0.12	0.07					39.6	58.5	67.5	0.3	2.1	1.7				
	-75	0.10	0.09	0.08	0.02	0.04	0.02					33.1	40.8	66.0	0.1	0.3	1.3				
	$\Sigma$ 6 dm	94	287	226	41	218	109					21.9 <sup>x</sup>	37.5 <sup>x</sup>	45.0 <sup>x</sup>	116	1640	1449				
Ri (12)	0-20	0.18	0.98	0.94	0.14	0.90	0.70					31.0	80.5	65.5	0.3	25.6	2.4				
	-40	0.11	0.14	0.18	0.10	0.12	0.17					31.2	42.4	46.3	0.3	4.2	1.4				
	-60	0.12	0.13	0.10	0.10	0.12	0.07					33.3	34.3	69.5	0.2	0.5	1.5				
	-80	0.15	0.12	0.12	0.12	0.12	0.08					28.8	31.3	71.0	0.3	0.8	1.4				
	$\Sigma$ 6 dm	138	363	380	107	350	289					30.1 <sup>x</sup>	49.0 <sup>x</sup>	57.0 <sup>x</sup>	284	9389	1658				

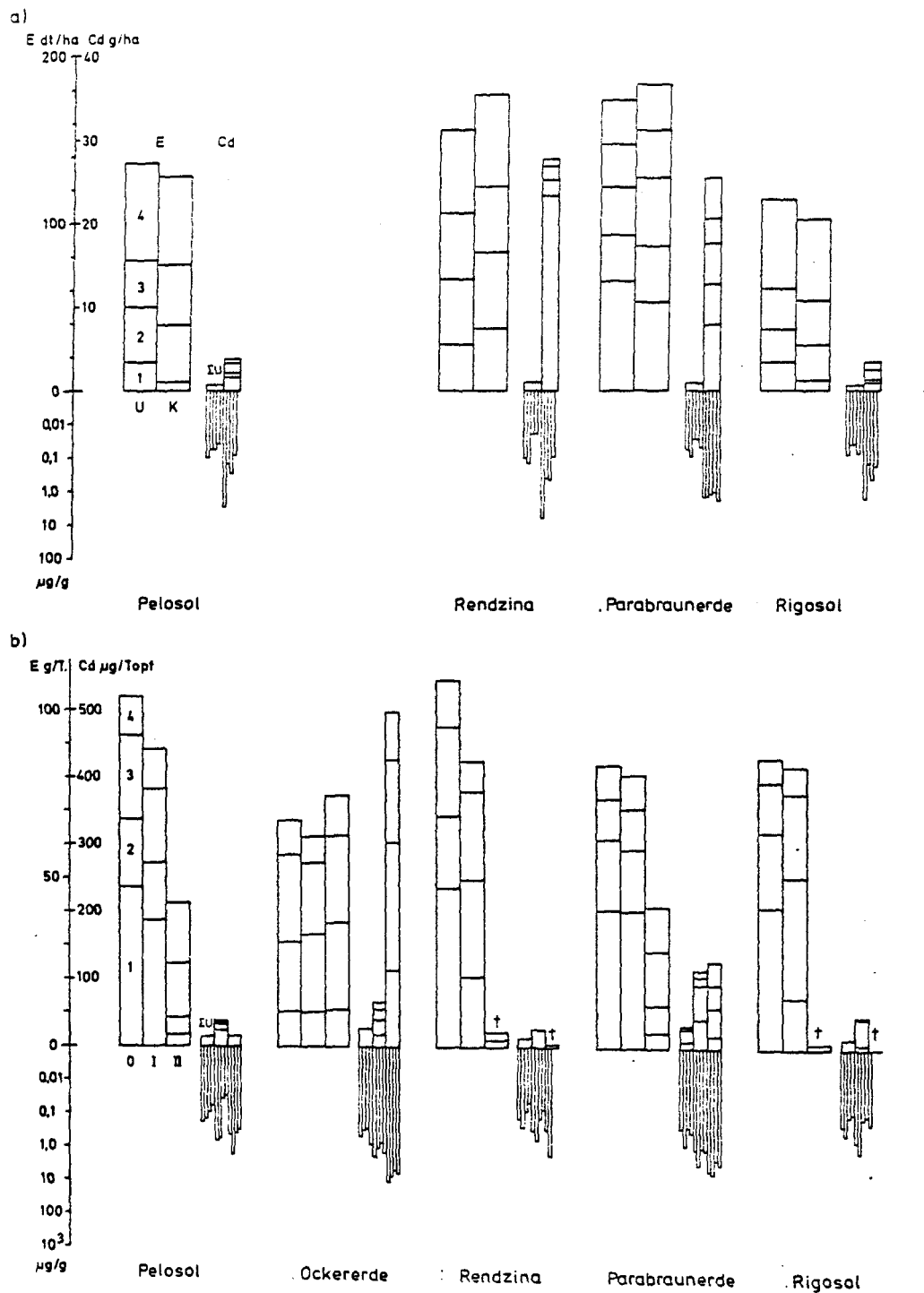


Fig. 11: Erträge, Entzüge und Gehalte an Cd von Weidelgrasschnitten (1.-4., 5.) in a) Feld- und b) Gefäßversuchen

(s. Tab. 24, nämlich U : K = 7,8 : 28,8 g/ha = 36 : 135 kg/ha). Die Differenzen der summierten Cd-Entzüge sind nicht mit  $1/K_{Cd}$  zu korrelieren, wohl aber a) die summierten Cd-Entzüge und b) die durchschnittlichen Cd-Gehalte mit den  $Cd_a$ -Mengen in den Oberböden (40 Wochen nach Kontamination), nämlich

a) mit  $r = 0.929$  nach  $y = 12.12 \cdot 10^{-3} x - 3.031$  mit  $< 1 \%$

b) mit  $r = 0.818$  nach  $y = 0.41 \cdot 10^{-3} x - 0.050$  mit  $< 5 \%$ .



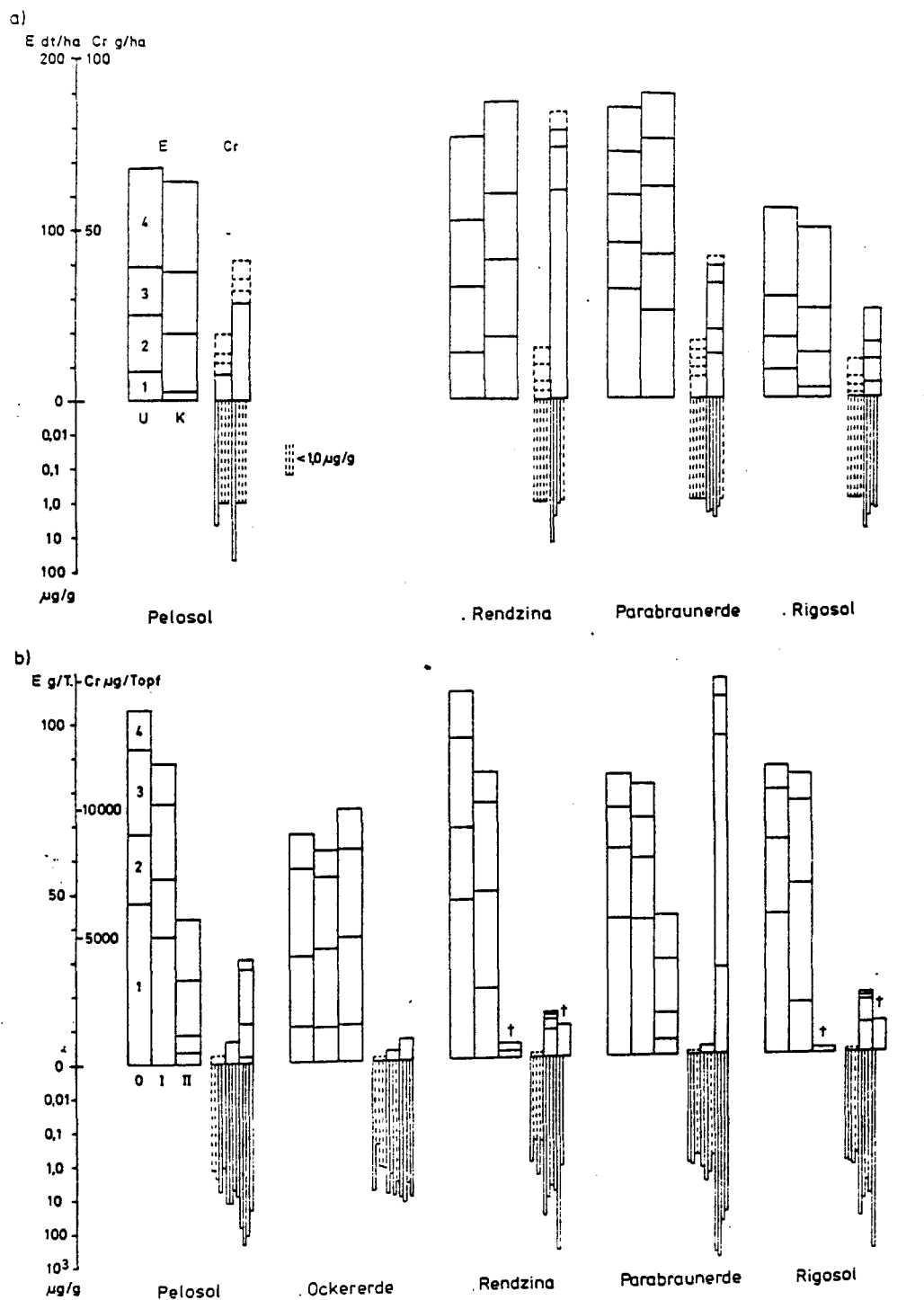


Fig. 12: Erträge, Entzüge und Gehalte an Cr von Weidelgrasschnitten (1.-4., 5.) in a) Feld- und b) Gefäßversuchen

Die Differenzen (K-U) der durchschnittlichen Cd-Gehalte 1981 lassen sich mit a)  $1/\text{KA}_{\text{Cd}}$  und b) % Cd-Desorption gleichermaßen gut korrelieren, nämlich

- a) mit  $r = 0.998$  nach  $y = 75.9x + 0.13$  mit  $< 1 \%$   
 b) mit  $r = 0.992$  nach  $y = 0,18x + 0.06$  mit  $< 1 \%$ .

Die hohen End-Cd-Gehalte in den K-Pflanzen von der Parabraunerde ließen sich also aus geringen  $KA_{Cd}$ - und hohen % Cd-Desorptions-Werten erklären. Für Cr lassen sich keine entsprechenden Korrelationen aufstellen.

Der mangelnde Wuchs auf dem Pseudogley-Gley (7) ist mit der starken Cr-Akkumulation mit Oberboden (s. Tab. 23) und geringen  $KA_{Cr}$ -Werten zu korrelieren. Auf der Berliner Parabraunerde wurden keine Erträge ermittelt. Die durchschnittlichen Cd- und Cr-Gehalte der Pflanzen sind durch die ermittelten KA-Werte nicht zu erklären.

In den Gefäßversuchen (s. Fig. 11 und 12) wurden die Erträge durch Kontamination von der Ockerbraunerde auf niedrigem Niveau eher erhöht als gesenkt, von Parabraunerde und Pelosol bei Dosis I durchgängig nur mäßig und bei Dosis II zunächst stark gesenkt, dann wenig beeinflusst, von Rigosol und Rendzina bei Dosis I zunächst stark und dann wenig gesenkt, bei Dosis II auf Null gebracht. Die Abfolge bei Dosis I entspricht - mit beachtlicher Ausnahme der Rendzina - derjenigen im Feldversuch und deutet wiederum auf Cr-Schäden (die Ertragserhöhung auf der Ockerbraunerde ist damit jedoch nicht zu erklären). Die Differenzen (K-U) der Erträge sind jedoch allenfalls mit denen der  $Cd_a$ -Mengen (und nicht mit Cr-Daten)

mit  $r = -0.989$  nach  $y = -10.62x + 3.1$  mit  $< 5 \%$   
zu korrelieren (s. Tab. 24).

Die Cd-Mehrentzüge aus der Ockerbraunerde waren durchgängig sehr hoch, aus der Parabraunerde durchgängig hoch, aus Pelosol und Rigosol nur anfänglich und mäßig hoch und die aus der Rendzina durchgängig gering, die Cr-Mehrentzüge aus Rigosol und Rendzina besonders anfänglich sehr hoch (bei Dosis II so hoch, daß dies das Absterben verursacht haben kann), aus dem Pelosol besonders anfänglich (und relativ bei Dosis I) hoch, aus der Parabraunerde durchgängig (und besonders bei Dosis II) hoch und aus der Ockerbraunerde durchgängig mäßig hoch. Die Kontamination mit Cd wirkt sich also bei den verschiedenen Böden in umgekehrter Folge aus wie die mit Cr. Das entspricht - mit Ausnahme von Cd bei der Rendzina und von Cr beim Rigosol - etwa der Abfolge im Feldversuch.

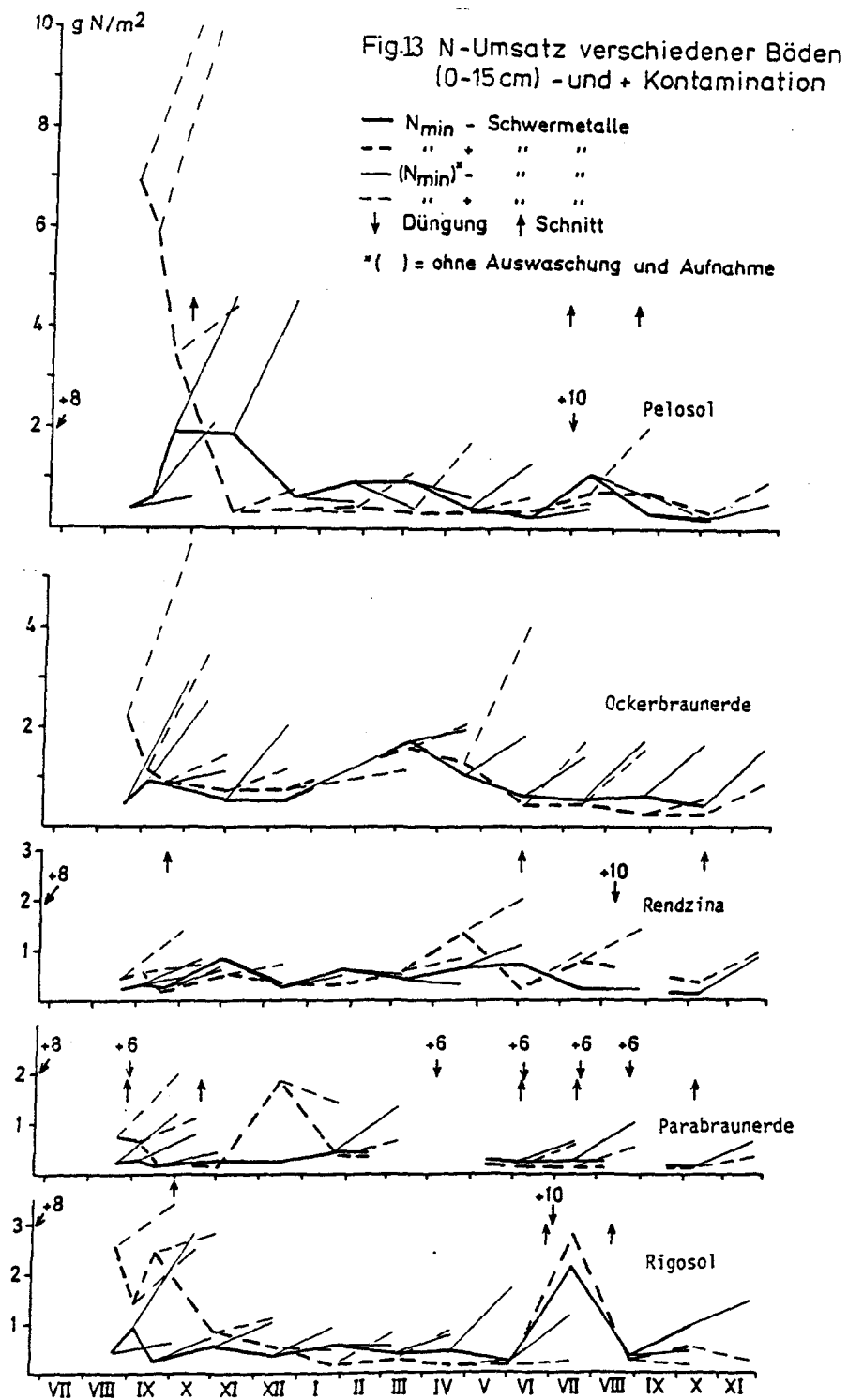
Statistisch sicherbar sind die Beziehungen zwischen den Differenzen (K-U) der Cd-Entzüge und a) denen der  $Cd_a$ -Mengen bei Dosis I (ohne Berücksichtigung der Parabraunerde) und b) den  $1/KA_{Cd}$ - und c) den % Cd-Desorptions-Werten (beide bei Dosis II) mit

a)  $r = -0.987$  nach  $y = -12.46x + 44.1$  mit  $< 5 \%$ ,

- b)  $r = 0.995$  nach  $y = 3390 x + 0.3$  mit  $< 10 \%$ ,  
 c)  $r = 0.995$  nach  $y = 6.95x + 19.4$  mit  $< 5 \%$ .

#### 6.3.4 Beeinträchtigung des N- und C-Umsatzes

In den Feldversuchen (s. Fig. 13) sind die  $N_{min}$ -Gehalte (sowie deren  $NO_3$ -Anteile) besonders des Pelosols und des Rigosols anfänglich in den kontaminierten Böden



höher, dann ähnlich und schließlich oft geringer als in den unkontaminierten (vermutlich infolge sommerlicher Aufnahme und winterlicher Auswaschung von  $\text{NO}_3$  ohne wesentlichen Jahresgang). Die Reziprozität des Kontaminationseinflusses auf Wuchs (s. Fig. 11 und 12) und  $N_{\min}$ -Gehalte spricht dafür, daß nicht der Wuchs indirekt durch N-Mangel begrenzt wurde, sondern umgekehrt eine schwermetallbedingte Wuchshemmung zur  $N_{\min}$ -Akkumulation führte. Aus der Veränderung der  $N_{\min}$ -Gehalte in "Runge-Proben" (also ohne Aufnahme und/oder Auswaschung, daher mit

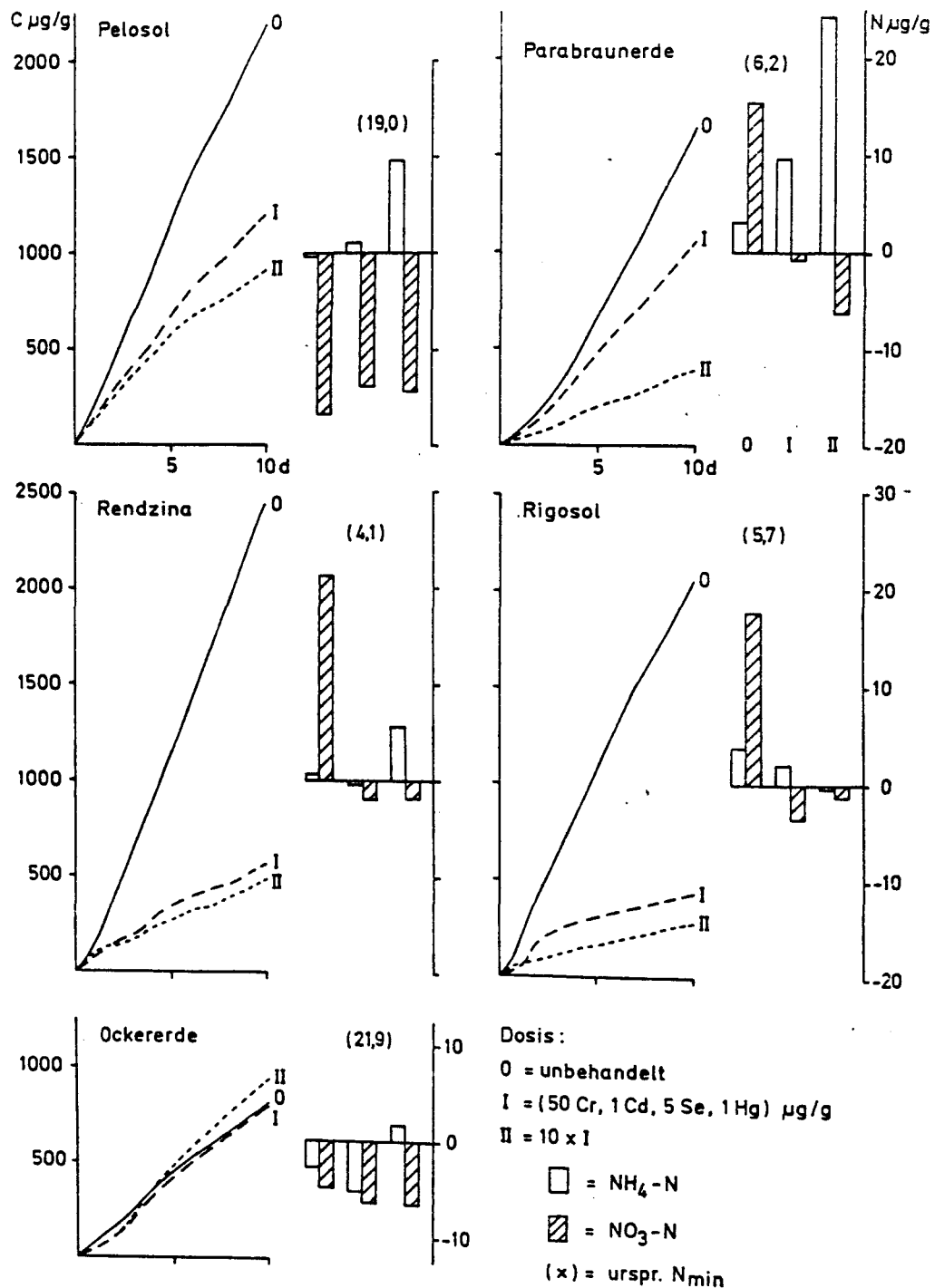


Fig. 14: C- und N- Mineralisierung (42 d) bei unterschiedlicher Kontamination verschiedener A-Horizont-Proben

höherem  $\text{NO}_3$ -Anteil) ist auch zu schließen, daß Kontamination die N-Mineralisierung eher förderte ( $\text{Pe} > \text{Re} > \text{Oe}$ ) als hemmte ( $\text{Pb}^+ < \text{Ri}$ ) bzw. die N-Immobilisierung eher hemmte als förderte, und dies mehr anfänglich als endlich. Der  $\text{NO}_3$ -Anteil wurde durch die Kontamination eher erhöht ( $\text{Oe}$ ,  $\text{Re}$ ) als gesenkt ( $\text{Pb}$ ).

Aus den Laborversuchen (s. Fig. 14) geht hervor, daß die Kontamination bei  $\text{N}_{\text{min}}$ -reichen Böden (bes. Pelosol) tatsächlich mehr die N-Immobilisierung hemmte und bei den ärmeren (bes. Rigosol) die N-Mineralisierung. Anders als in den Feldversuchen betrifft aber die Mineralisierungshemmung um so viel mehr die Nitri- als die Ammonifizierung, daß  $\text{NH}_4$  sogar akkumuliert wird. Da die Netto-Mineralisierung nicht ermittelt werden konnte, ist aber die Aussage über den Kontaminationseinfluß auf die Nitrifikation  $\text{Pe} < \text{Oe} < \text{Pb} < \text{Ri} < \text{Re}$  nur unter Vorbehalt zu machen. Diese Abfolge entspricht mit Ausnahme von  $\text{Re}$  der in den Feldversuchen ermittelten. Eine Beziehung zu den Sorptionsdaten ist jedoch nicht herzustellen.

Die C-Mineralisierung (s. Fig. 14) wird durch die Kontamination in der Folge  $\text{Oe} < \text{Pb} < \text{Pe} < \text{Re} < \text{Ri}$  gehemmt, also entsprechend den  $1/\text{KA}_{\text{Cr}}$ -Werten (mit Ausnahme von  $\text{Re}$ ) bzw. den Ertragssenkungen und Cr-Aufnahmen in den Gefäßversuchen, so daß auf eine ähnliche Ursache geschlossen werden kann.

#### 6.3.5 Schädigung und/oder Kontamination von Laichkraut

Die gegenüber ihren Lieferhorizonten aus Rendzina sowie Rigosol noch Cd- und Ockerbraunerde Cr-angereicherten (vgl. Tab. 24 und 27), mit 0.5 - 7.2 ppm Cd und 54 - 135 ppm Cr kontaminierten Sedimente geben mit Ausnahme von  $\text{Oe}$ -Cr zwar absolut mehr, aber relativ weniger Schwermetalle an das Wasser ab als die unkontaminierten mit 0.2 - 0.3 ppm Cd und 36 - 67 ppm Cr, alle Sedimente absolut mehr Cr (bes. in den  $\text{UN}_2$ -Aquarien), aber relativ weniger als Cd (bes. in  $\text{O}_2$ -Aquarien), Cd in der Folge  $\text{Oe} > \text{Ri} > \text{Re}$  und - ausgenommen  $\text{Oe}$ -U - Cr in der Folge  $\text{Oe} > \text{Re} > \text{Ri}$ . Das entspricht gut der Abfolge der  $1/\text{KA}_{\text{Cd}}$ , aber nicht derjenigen der  $1/\text{KA}_{\text{Cr}}$ -Werte. In den 3 Wochen tendierten die Schwermetallgehalte in den K-Aquarien zur Ab- und in den U-Aquarien zur Zunahme.

Die Pflanzen wurden in keinem Falle deutlich geschädigt, wuchsen vielmehr durchschnittlich in den K- bzw.  $\text{N}_2$ -Aquarien gleich gut wie in den U- bzw.  $\text{O}_2$ -Varianten und erst zu Versuchsende etwas schlechter (s. Tab. 26), durchgängig in der Folge  $\text{Re} > \text{Oe} > \text{Ri}$  und bei Kontamination in  $\text{O}_2$ - besser als in  $\text{N}_2$ -Aquarien (bes. im Falle  $\text{Oe}$ , obwohl die  $E_h$ -Werte kaum differierten).

<sup>+</sup> Stellung nicht ganz sicher, da häufiger gedüngt und geschnitten, seltener untersucht.

Tab. 25: Schwermetallgehalte (a in mg/kg) der Gefäßversuchsböden

Dosis Boden	0	Cd <sub>a</sub>		0	Cr <sub>a</sub>	
		I	II		I	II
1. MeT-Pe	0.23	1.05	6.75	0.19	1.61	11.96
2. TSst-Oe	0.05	0.36	2.50	0.09	1.71	9.64
3. Kt-Re	0.30	1.59	8.44	0.11	1.48	9.77
4. Ki-Pb	0.27	1.31	7.85	0.12	2.89	11.59
5. Lö-Ri	0.23	0.58	8.70	0.08	1.58	23.45

Die Aufnahme der Pflanzen an Cd ist relativ (bezogen auf das Angebot) hoch und steigt mit dem Angebot aus Wässern und Sedimenten (unterdurchschnittlich im Falle Oe) sowie den  $E_h$ -Werten, und die an Cr verhält sich umgekehrt (s. Fig. 15). Die Abfolge der Cd-Aufnahmen  $Oe < Re < Ri$  entspricht nicht der Abfolge der  $1/K_{Cd}$ -Werte ( $Re < Ri < Oe$ ), und nicht den Gehalten an Cd<sub>a</sub>. Da in der angegebenen Folge die Gehalte der Sedimente an organischer Substanz sinken, kann die Übereinstimmung von geringer Cd-Sorption an und -Aufnahme aus Oe-Sedimenten auf die Bildung löslicher aber nicht aufnehmbarer organischer Cd-Komplexe zurückzuführen sein. Allgemein ist also auf Transport mit dem Bodenwasser besser aus Adsorptions- und auf Aufnahme durch Pflanzen besser aus Desorptionsdaten zu schließen, in ersterem Falle etwas besser bei Cr als bei Cd, in letzterem eindeutig bei Cd. Adsorptionsdaten sind also kein hinreichendes Maß für die zu prognostizierenden Umweltrisik-

Tab. 26: Relative Trockengewichte von Potamogeton (% vom Ausgangswert)

Woche	1.	2.	3.	$E_h^*$ (mV)	pH
Ockerbraunerde					
UO <sub>2</sub>	78	91	84	424	5,3
UN <sub>2</sub>	105	97	98	386	5,1
KO <sub>2</sub>	91	111	85	392	5,5
KN <sub>2</sub>	85	79	81	379	5,2
Rendzina					
UO <sub>2</sub>	51	82	80	420	6,7
UN <sub>2</sub>	58	67	78	340	6,8
KO <sub>2</sub>	61	71	72	400	6,6
KN <sub>2</sub>	89	77	60	315	6,2
Rigosol					
UO <sub>2</sub>	114	159	173	465	6,8
UN <sub>2</sub>	116	167	216	225	6,4
KO <sub>2</sub>	112	157	203	407	6,3
KN <sub>2</sub>	106	151	153	188	6,6

\* bei hohen Werten Maxima, bei niedrigen Minima angegeben

Tab. 27: Cd und Cr in Sedimenten (ppm), Wässern (ppb) und Pflanzen (ppm) \*

Woche	O c k e r e r d e						R e n d z i n a						R i g o s o l					
	Cd			Cr			Cd			Cr			Cd			Cr		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Sed U/K	0,18	0,54		67	135		0,32	1,92		43	54		0,27	7,24		36	67	
UO <sub>2</sub>	0,23	0,23	0,17	69	70	77	0,42	0,35	0,36	35	38	35	0,37	0,30	0,30	34	38	36
N <sub>2</sub>	0,21	0,17	0,16	70	75	74	0,45	0,40	0,38	44	34	36	0,31	0,35	0,30	34	33	36
KO <sub>2</sub>	0,49	0,57	0,47	113	121	118	1,84	1,78	2,10	51	54	52	7,16	6,79	7,85	70	65	73
N <sub>2</sub>	0,53	0,52	0,50	118	132	115	1,96	1,84	1,92	53	55	57	6,53	7,00	6,65	67	67	68
Wässer	0,10			0,59			0,10			0,59			0,10			0,59		
UO <sub>2</sub>	0,80	0,58	0,70	5,33	12,3	15,5	0,09	0,15	0,26	0,90	0,72	1,10	0,72	0,18	0,82	1,12	0,24	0,22
N <sub>2</sub>	0,89	0,54	0,46	10,7	10,7	15,1	0,11	0,18	0,25	0,39	1,54	1,07	0,46	0,10	0,30	1,02	0,76	0,45
KO <sub>2</sub>	1,37	1,12	0,97	5,35	7,69	8,43	0,60	0,79	0,74	8,6	5,9	3,9	5,36	4,40	3,70	2,90	1,98	2,41
N <sub>2</sub>	1,35	0,96	0,78	8,03	7,07	7,48	0,60	0,81	0,77	5,2	5,3	2,8	5,09	1,67	0,45	3,90	1,41	1,56
Pflanzen	0,68			0,90			0,43			1,04			0,68			0,90		
UO <sub>2</sub>	1,10	0,71	0,68	0,87	0,86	1,12	0,28	0,44	0,63	0,81	0,94	0,71	0,46	0,85	1,50	0,36	0,49	1,61
N <sub>2</sub>	0,73	0,45	0,31	1,45	1,73	2,23	0,20	0,48	0,49	0,97	0,99	0,67	0,40	0,54	0,39	0,47	1,44	2,60
KO <sub>2</sub>	1,09	0,99	1,08	1,01	2,64	2,34	1,20	1,05	1,75	1,01	0,55	0,49	4,55	3,61	11,53	1,36	1,10	0,85
N <sub>2</sub>	1,17	0,79	0,73	1,71	1,79	1,56	0,94	1,25	1,52	1,05	1,03	0,56	5,55	4,67	2,57	1,24	1,81	2,44
Mengen µg 6 Pflanzen	0,54			0,72			0,82			2,00			0,54			0,72		
UO <sub>2</sub>	0,66	0,46	0,35	0,60	0,58	0,59	0,34	0,77	0,93	0,96	1,45	1,62	0,42	0,92	1,56	0,30	0,45	1,93
N <sub>2</sub>	0,63	0,33	0,20	1,26	1,18	1,49	0,23	0,66	0,76	1,14	1,38	0,98	0,35	0,69	0,64	0,37	1,88	4,13
KO <sub>2</sub>	0,74	0,69	0,55	0,68	1,92	1,38	1,60	1,55	2,83	1,43	0,80	0,81	3,43	4,03	13,90	0,93	1,34	1,03
N <sub>2</sub>	0,76	0,50	0,37	1,11	1,18	0,86	1,23	2,31	2,27	1,49	1,53	1,27	4,26	3,95	2,62	0,88	1,52	2,37

\* U = unbehandelt      O<sub>2</sub> = Begasung mit O<sub>2</sub>  
K = kontaminiert      N<sub>2</sub> = Begasung mit N<sub>2</sub>

ken. Desorption nach den OECD-Richtlinien mit 0.1 mval Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/g war weniger geeignet als mit 10 mval NH<sub>4</sub>-Acetat (pH 4.8)/g.

#### 6.4 Auswertung

Der Nachweis der Verteilung applizierter Schwermetalle in Bodenprofilen ist bei Verwendung nichtmarkierter Verbindungen um so problematischer, je enger das Verhältnis Zufuhr: Vorrat und je mehr bei Entnahme von Bohrstockproben eine "Verschmierung" möglich ist (z.B. in L-T). Unter diesen Einschränkungen gilt, daß mit Ad-/Desorptionsdaten die Verteilung von Cr besser zu prognostizieren ist als die von Cd. Entsprechendes gilt für die Kontamination von Sickerwasser (≠ Grundwasser!).

Als Kriterien für die Beurteilung möglicher Schädigungen von Pflanzen durch Schwermetalle sind um so problematischer deren Entzüge, je weniger stetig sie infolge tatsächlicher Schädigung der Kontamination folgten (hier Cr rel. hoch

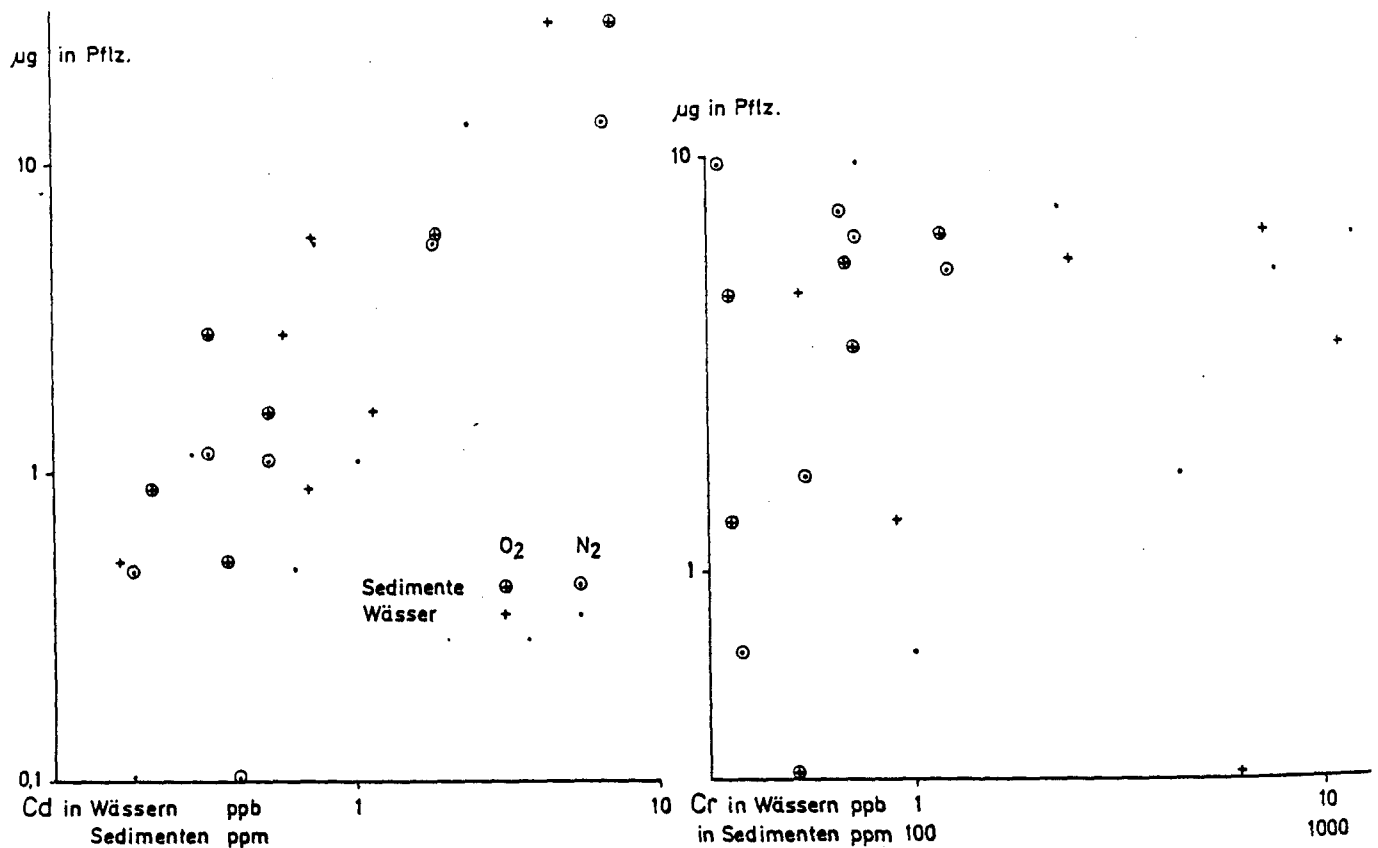


Fig. 15: Schwermetallaufnahme von Laichkraut aus unterschiedlich kontaminierten und begasten Aquarien

dosiert), deren Gehalte, je mehr standortsbedingte Wuchsunterschiede bestanden, und der Erträge selbst, je mehr polyfaktoriell kontaminiert wurde (hier zutreffend). Unter Berücksichtigung dieser Sachverhalte gilt, daß für die Prognose  $Cd_a$ -Gehalte besser geeignet sind als  $K_{A_{Cd}}$ - und  $K_{Cd}$ - besser als  $K_{Cr}$ -Werte. - Die Veränderung der N- und C-Mineralisierung kann nicht einzelnen Elementen quantitativ zugeordnet werden.

Die Prognose einer Kontamination von Wasserpflanzen aus Sorptionscharakteristika der Lieferhorizonte von Schwebstoffen ist wegen der vielstufigen Beziehungen (Boden → Schwebstoff → Wasser → Pflanze) und der größeren Bedeutung der Unterscheidung von löslichen und aufnehmbaren Komplexen schwierig.



Bundesminister für Forschung und Technologie

Abschlußbericht Nr. 03 7215

Verhalten von PCB und Picloram  
in Böden

von

H. Scharpenseel

H. Krogmann

V. Maaß

April 1983

## 7. VERHALTEN VON PCB UND PICLORAM IN BÖDEN

von H. Scharpenseel, H. Krogmann und V. Maaß

### 7.1 Spezielle Ziele

Spezielle Zielsetzung war die Klärung der Frage, ob sich Feldversuche zur ökotoxikologischen Bewertung schwer löslicher, organischer Umweltchemikalien durch einfache Laborversuche ersetzen lassen. Als Testchemikalie diente PCB; zum Vergleich wurde das stärker lösliche Picloram herangezogen. Die beiden Chemikalien wurden bei drei Böden unter fünf verschiedenen Rahmenbedingungen eingesetzt (Abb. 16). Der fünfstufige Versuchsrahmen diente einer "quasi kontinuierlichen" Abstraktion von Feld- zu Laborbedingungen und einem Vergleich der einzelnen Methoden. Mit weiteren Böden wurde einem verkürzten Rahmen gefolgt.

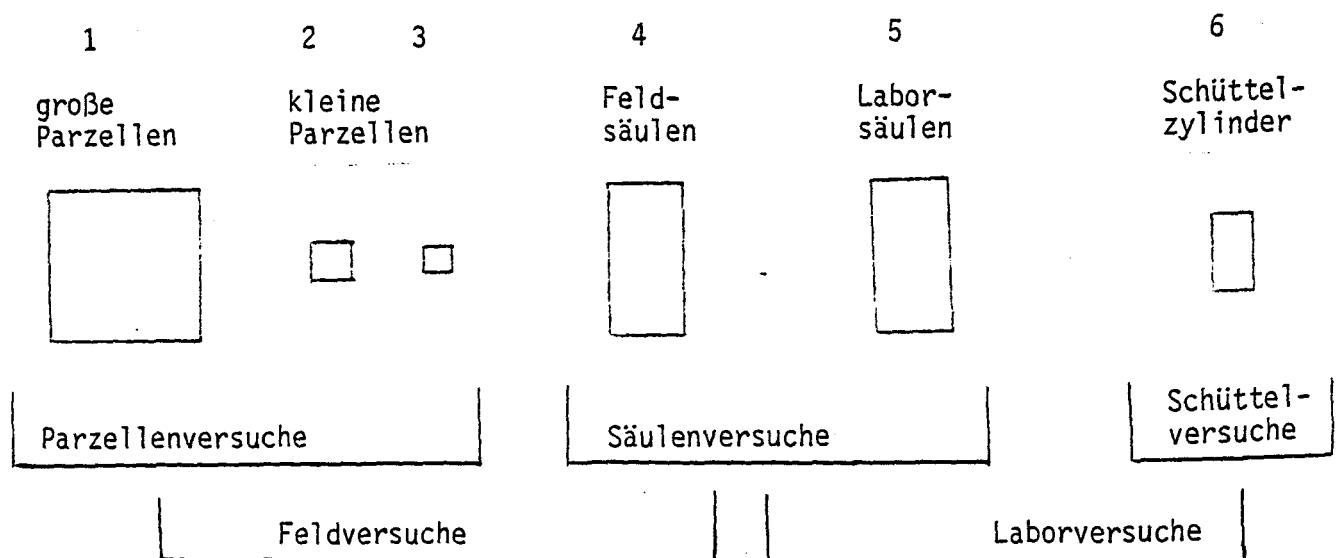


Abb. 16: Schema der Versuchsbedingungen für PCB und Picloram

### 7.2 Chemikalien und Böden

Testchemikalien waren das nahezu wasserunlösliche 2,3,4,5,3'-Pentachlorbiphenyl (PCB) und das gut wasserlösliche Herbizid TORDON 22K mit dem Wirkstoff (Picloram) 4-Amino-3,5,6-trichlorpicolinsäure, chemische und physikalische Eigenschaften s. Tab. 1.

Als Versuchsböden dienten der Pseudogley aus Geschiebelehm (5), der Braunerde-Gley aus Terrassensand (6) und der Pseudogley-Gley aus Geschiebelehm (7). Kleinparzellenversuche wurden auch auf der Parabraunerde (1), Rostbraunerde (2), Kalkgley (8), Braunerde (10), Rendzina (11), Pelosol (13) und Ockerbraunerde (15) durchgeführt.

## 7.3 Methoden

### 7.3.1 Feldversuche

#### 7.3.1.1 Großparzellen- und Kleinparzellenversuche

1980 wurden großflächige (ca. 50 m<sup>2</sup>) Feldversuche auf den Böden 5 - 7 durchgeführt, 1981 folgten kleine Parzellenversuche (4 m<sup>2</sup>).

Die Aufwandmenge betrug für PCB 1980 1,7 kg/ha, 1981 2 kg/ha, für Picloram in beiden Jahren 0,5 kg/ha. Die gleichmäßige Verteilung des wasserunlöslichen PCBs erfolgte durch Lösen in Äthanol (97 %), welches mit Wasser gemischt sofort ausgebracht wurde. Das Picloram wurde als handelsübliches TORDON 22K mit Wasser verdünnt ausgegeben.

Nach Ausbringung der Chemikalien wurde eine Hälfte jeder Fläche mit *Lolium multiflorum* eingesät, die anderen mit *Avena sativa*. Sodann wurden Substanz und Saat 5 cm tief eingeharkt.

Während der Versuchsdauer wurden die Wassergehalte der Böden 5 - 7 mit einer Cf-Neutronensonde und die Niederschläge der Standorte 6 und 7 mit HELLMANN-Regenschreibern sowie die Lufttemperatur gemessen.

Bodenproben wurden dreiwöchentlich aus 0 - 5 cm Tiefe mit Stechringen, ansonsten mit PORCKHAUER-Bohrer entnommen, luftgetrocknet, auf 2 mm gesiebt, z.T. gemahlen und nach folgender Methode analysiert:

#### PCB (DFG-Vorschrift):

30 g Boden 4 h mit 350 ml Petroleumbenzin 40 °C extrahieren, Extrakt einengen auf < 5 ml,  
reinigen über 80 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (desaktiviert mit 5 % H<sub>2</sub>O) + 250 ml Petroleumbenzin 60 °C,  
Eluat einengen zur Trockne, quantitativ auffüllen mit Hexan.

#### Picloram (n. SAHA und GADALLAH, 1967):

10 g Boden + 10 ml H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 50 ml Aceton 1 h über Kopf schütteln, filtrieren, Rückstände 3 x mit je 20 ml Aceton waschen, Filtrat extrahieren mit 75 ml CHCl<sub>3</sub> + 100 ml H<sub>2</sub>O dest.; Extraktion 2 x wiederholen mit je 25 ml CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>-Extrakte 2 h mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wasserfrei trocknen, in Rundkolben filtern, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 x mit je 5 ml CHCl<sub>3</sub> waschen, zur Trockne verdampfen bei 40 - 50 °C, Rückstände aufnehmen in je 5 ml Äther wasserfrei und Methanol absolut, mit Diazomethan verestern, 2 - 3 h bei Raumtemperatur stehenlassen im langsamen Luftstrom trocknen, Rückstände quantitativ aufnehmen in 5 ml Toluol.

#### Meßbedingungen:

alle Proben wurden in einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard HP 5710A gemessen, an den ein automatischer Probengeber HP 7671A und ein Integrator HP 3380A angeschlossen waren. Glassäule 1/8" gepackt mit 3.8 % OV-17, Gaschrom Q 100/120 Mesh.; PCB: Säule 220 °, Injektor 250 °, Detektor 300 °, Picloram: Säule 220 °, Injektor 250 °, Detektor 250 °.

### 7.3.1.2 Kleinparzellen-Feldsäulen-Versuche

Über den Vergleich Feldversuch-Kleinparzelle-Feldsäule-Laborsäule sollte abgeschätzt werden, ob sich Feldversuche im Labor simulieren lassen.

Dazu wurden je Standort sechs ungestörte Bodensäulen hergestellt ( $\varnothing$  30 cm) und sechs  $1 \text{ m}^2$  große Kleinparzellen angelegt (je Chemikalie drei Säulen bzw. Parzellen, Aufwandmenge jeweils 1 kg/ha). Die Bodensäulen wurden im Feld von Hand mit Hilfe einer Schablone freigelegt und mit einem wasserdichten Mantel aus Schnellzement versehen und durch ein Plastikrohr bruch- und verformungssicher stabilisiert. Der relativ flüssig angerührte Schnellzement drang vor dem Abbinden mehrere Millimeter tief in die Bodenporen ein. Dadurch war gewährleistet, daß an der Mantelfläche der Bodensäulen keine Grobporen entstehen und sich perkolierendes Wasser auch im Laborversuch unter naturnahen Strömungsbedingungen bewegt. Die pH-Werte des Bodens veränderte sich durch den Zementmantel lediglich im unmittelbaren Kontaktbereich Zement-Boden. Dieser Bereich wurde bei der Probenahme verworfen.

### 7.3.1.3 Variabilitätstest

Die Kleinparzellenversuche 1981 wurden mit zwei Parallelpzellen durchgeführt. Obwohl eine Mischprobe aus sechs Einzelproben bestand, betrug die Schwankung der Analysenergebnisse aus den Parallelpzellen z.T. über 100 %. Diese Ergebnisse gaben den Anlaß zu einem Variabilitätstest, der für die Chemikalie PCB durchgeführt wurde. Es wurden sechs Einzelproben aus je vier Tiefen mit Stechzylindern gezogen und analysiert.

Wegen der nicht zu vermeidenden Ungleichmäßigkeit bei der Ausgabe betrug die Schwankung in 0 - 5 cm Tiefe unmittelbar nach der Ausbringung bereits 41 %. Nach 21 Tagen war die Schwankung etwa gleich geblieben, betrug aber in 10 - 15 cm Tiefe 71 % (Tab. 28). Nach 42 Tagen lag in 0 - 5 cm Tiefe eine bessere Verteilung vor, die Schwankung in 10 - 15 cm Tiefe war jedoch auf 182 % gestiegen. Diese Ergebnisse sind durch die grundsätzlich in jedem Boden vorhandenen Inhomogenitäten zu erklären. Die vorliegenden Daten müssen unter diesem Aspekt betrachtet werden.

Für die Laborsäulen wurde ebenfalls ein Variabilitätstest mit fünf Säulen durchgeführt. Die Schwankung betrug nach einer 75-tägigen Berechnungszeit in 0 - 5 cm Tiefe 13 %, in 10 - 15 cm Tiefe 127 %. Die geringeren Schwankungen der Laborversuche gegenüber den Feldversuchen sind durch die größeren Probenmengen zu erklären.

Tab. 28: Variabilitätstest der PCB-Gehalte von Bodenproben

Probenahme nach	PCB-Gehalte Tiefe in cm		ng/g Boden
	0 - 5	10 - 15	
0 Tagen	$1704 \pm 699 = 41 \%$		
21 Tagen	$1278 \pm 545 = 43 \%$	$7 \pm 5 = 71 \%$	
42 Tagen	$947 \pm 211 = 22 \%$	$11 \pm 20 = 182 \%$	

### 7.3.2 Laborversuche

#### 7.3.2.1 Perkulationsversuche

Ungestörte 40 cm bzw. 60 cm lange Bodensäulen mit ca. 30 cm Durchmesser wurden analog 7.3.1.2 entnommen und im Labor installiert. 42 Säulen wurden mit einer vollautomatischen über Zeitschaltuhren und Magnetventilen gesteuerten Anlage begregnet. Die Beregnungsmenge orientierte sich an den 1980 gemessenen Niederschlägen, aufgeteilt in tägliche Gaben von 5 und 40 mm. Nach Abschluß der Beregnung wurde die Säule in Scheiben zerlegt und jeweils ein Aliquot analysiert. Perkulationswasser wurde entsprechend den Feldversuchen nicht gewonnen. Pflanzenslamps boten die Möglichkeit, die Säulen zu bepflanzen.

#### 7.3.2.2 Sorptionsversuche

Für die Sorptionsversuche standen  $^{14}\text{C}$ -markiertes Picloram und PCB zur Verfügung. Es wurden pro Chemikalie 15 Böden mit 56 Horizonten untersucht.

Die Sorptionsversuche mit dem nahezu wasserunlöslichen PCB unterlagen besonderen Schwierigkeiten. Um einen Anhaltspunkt für die Adsorption bzw. Mobilität unter Freilandbedingungen zu erhalten, sollte mit wäßrigen Lösungen gearbeitet werden. Aus wäßrigen Lösungen wird jedoch ein Teil der eingesetzten Aktivität - unter Umständen bis zu 30 % - an der Glaswand der Schüttelgefäße adsorbiert. Die Höhe des Betrages hängt bei konstanter Angebotslösung sowohl von der Bodeneinwaage als auch der Sorptionskapazität des verwendeten Bodens ab. Unter diesen Umständen war es nicht sinnvoll, konstante Blindwerte zu verrechnen, es wurde deshalb darauf verzichtet.

Die Versuche mit PCB wurden mit 1 g Bodeneinwaage und 20 ml Lösung der Konzentration 30, 60, 90, 120 ppb durchgeführt. Die Schüttelzeit betrug sowohl für die Adsorptionen (Ads.) als auch die drei Desorptionsschritte (D1 - D3) jeweils 24 Stunden. Für die Desorption wurden 75 % der Lösung durch Aqua dest. ersetzt.

Um die Vergleichbarkeit zu den Feldversuchen zu gewährleisten, wurden die Picloram-Sorptionsversuche nicht mit dem reinen Wirkstoff, sondern mit TORDON 22K (Wirkstoffanteil 24,9 %) durchgeführt. Dem TORDON wurde  $^{14}\text{C}$ -Picloram zugesetzt. Anschließend wurde die Lösung mit Aqua dest. aufgefüllt, so daß wieder eine Wirkstoffkonzentration von 24,9 % vorlag. 10 % Wirkstoffes waren jetzt jedoch aktiv. Die inerten Zusatzstoffe waren gegenüber der Ausgangslösung geringfügig verdünnt.

Es war nicht möglich, auch die Picloramversuche mit 1 g Boden und 20 ml Lösung durchzuführen. Bei sorptionsschwachen Böden wurde so wenig adsorbiert, daß die Standardabweichung der Parallelen z.T. größer war als die Adsorptionsrate. Daher wurde das Boden-Lösungsverhältnis auf 1 : 4 herabgesetzt.

Das Adsorptionsgleichgewicht war bei Picloram auch nach einer Schüttelzeit von

52 Tagen noch nicht erreicht. Für die Routineuntersuchung wurden die K-Werte nach einer Schüttelzeit von drei Tagen ermittelt. Die Konzentration der Ausgangslösung betrug 1, 2, 4, 8 ppm. Die Verrechnung der Werte erfolgte nach FREUNDLICH (s. Tab.29). Für jede Chemikalie wurde die Korrelation zu % C, % Ton, und KAK errechnet (s. Tab.30).

Tab. 29: K- und n-Werte der Sorption von PCB und Picloram

BODEN	TIEFE	PCB				PICLORAM			
		K <sub>Ads.</sub>	n <sub>Ads.</sub>	K <sub>D3</sub>	n <sub>D3</sub>	K <sub>Ads.</sub>	n <sub>Ads.</sub>	K <sub>D3</sub>	n <sub>D3</sub>
Pseudo-gley (5)	0-30	445	1,16	372	1,32	0,77	1,19	106,18	1,04
	55	56	1,21	347	1,04	0,36	1,25	40,00	1,25
	70	33	1,12	160	1,17	0,52	1,09	71,31	1,11
	140	26	1,23	168	1,17	0,59	0,99	-	-
Braunerde-Gley (6)	0-30	623	1,12	1019	1,15	0,95	1,11	20,71	1,37
	57	116	1,10	325	1,08	0,33	1,12	-	-
	80	95	1,17	351	1,10	0,33	1,12	-	-
	102	25	1,20	502	1,03	0,12	1,16	-	-
	130	16	1,23	257	1,19	0,10	1,01	-	-
Pseudogley-Gley (7)	0-30	610	1,12	14579	0,77	0,21	0,98	-	-
	40	664	1,06	4300	0,89	0,16	1,30	-	-
	60	107	1,14	104	1,31	0,23	1,22	-	-
	100	69	1,11	634	0,95	0,18	0,88	-	-
	140	101	1,11	178	1,23	0,16	0,95	-	-
	160	150	1,17	498	1,07	0,16	0,99	-	-
Ockerbraunerde (15)	0-12	9861	0,87	1940	1,19	8,35	1,12	14,02	1,13
	25	7865	0,86	1690	1,17	4,43	1,09	13,94	1,08
	39	6993	0,88	3826	1,06	3,07	1,12	13,87	1,04
	60	1947	0,96	2351	1,03	1,81	1,09	14,65	0,92
	80	656	1,01	662	1,14	0,80	1,07	15,97	-
Rendzina (11)	0-22	1927	0,87	3827	0,81	0,19	0,91	194,70	0,70
	35	259	0,73	906	0,84	0,05	0,74	-	-
	60	277	0,87	363	0,95	0,05	0,56	-	-
	90	123	0,96	395	0,98	0,02	0,52	-	-
Parabraunerde (14)	0-25	474	1,15	792	1,16	0,53	1,07	3199,00	0,66
	55	677	0,98	616	1,14	0,75	0,92	23875,00	0,53
	75	88	1,09	270	1,08	0,29	0,85	23875,00	0,53
Pelosol (13)	0-30	380	1,11	907	1,04	0,10	1,15	46,30	0,55
	70	132	1,05	228	1,11	0,10	1,15	-	-
	90	64	1,12	166	1,16	0,07	1,37	-	-
Rigosol (12)	0-20	94	1,02	568	0,92	0,02	0,52	-	-
	40	85	1,03	309	1,02	0,02	0,52	-	-
	60	100	1,00	306	1,01	0,06	0,61	-	-
	80	101	1,12	175	1,17	0,10	0,71	-	-
Rieselbraunerde (3)	0-32	725	1,07	5164	0,95	0,38	1,11	157,44	0,83
	105	159	1,04	3599	0,76	0,01	2,01	-	-
	150	27	1,16	224	1,16	0,10	1,00	-	-
Paternia-Gley (4)	0-20	832	1,06	1037	1,19	0,60	0,99	62,92	-
	50	43	1,11	305	1,05	-	-	-	-
Parabraunerde (1)	0-20	301	1,13	1327	0,99	-	-	-	-
	65	67	1,12	196	1,12	-	-	-	-
	130	50	1,05	253	1,07	-	-	-	-
	150	50	1,14	707	0,93	-	-	-	-
Rostbraunerde (2)	0-15	NB	NB	NB	NB	5,00	1,09	17,40	1,02
	100	351	1,17	3081	0,95	0,74	1,14	11,19	1,00
	150	82	1,06	268	1,10	0,14	1,07	-	-
Braunerde (10)	Ah	615	1,23	4143	1,11	3,78	1,11	-	-
	Bv	1085	1,12	1834	1,18	1,53	1,20	-	-
	Cv	70	1,02	568	0,95	NB	-	NB	-
Moorgley (9)	0-20	1251	1,17	53	2,44	18,28	1,06	35,73	1,03
	30	1334	1,06	54718	0,77	0,59	1,11	-	-
	100	521	0,99	691	1,04	0,08	0,94	-	-
Kalkgley (8)	0-25	460	1,16	735	1,20	0,37	1,04	53,36	0,99
	40-60	59	1,04	331	1,01	-	-	-	-
	75-90	164	1,14	394	1,12	0,05	0,66	-	-

Tab. 30: Korrelation der K-Werte von PCB und Picloram mit C, pH, Ton und KAK  
(xxx m. 99,9 %, xx m. 99 % abgesichert)

	Picloram				PCB	
	K <sub>Ads</sub> n = 56	K <sub>Des 1</sub> n = 26	K <sub>Des 2</sub> n = 21	K <sub>Des 3</sub> n = 20	K <sub>Ads</sub> n = 56	K <sub>Des 3</sub> n = 56
% C	0,8935 xxx	0,0394	-0,0316	-0,1738	0,3825 xx	0,2556
pH	-0,6723 xxx	0,3062	-0,7047 xxx	0,2208	-0,4514 xxx	-0,0398
% Ton	0,1664	0,3222	-0,1452	0,1338	0,1569	0,0780
KAK	0,2767	0,0066	-0,7580 xxx	0,0302	-0,3966 xx	0,3370

## 7.4 Ergebnisse und Diskussion

### 7.4.1 Sorptionsversuche

In der Regel wurden > 90 % des PCB adsorbiert. Dieses spiegelt sich in den hohen K<sub>Ads</sub>-Werten wider (s. Tab. 29). Den höchsten Wert wies der Ap der Ockerbraunerde mit 9861 auf, den niedrigsten der Gr des Braunerde-Gley (K<sub>Ads</sub> = 16). Die K<sub>Ads</sub>-Werte sind hoch gesichert negativ mit dem pH und gesichert negativ mit der KAK der Böden korreliert (Tab. 30). Eine hoch gesicherte Korrelation zum C-Gehalt konnte, anders als nach Kenntnis der Literatur zu erwarten war, nicht festgestellt werden.

Die Desorptionsversuche ergaben, daß auch nach drei Desorptionsschritten noch nicht alles PCB wieder desorbiert wurde. Da die zusätzlich desorbierte Menge vom zweiten zum dritten Schritt nur noch gering war, kann man davon ausgehen, daß ein Teil des PCBs irreversibel adsorbiert wurde.

Beim Picloram ergab sich eine hoch gesicherte Korrelation zum C-Gehalt (Tab. 30). Die K-Werte sind wesentlich kleiner als beim PCB, was z.T. auf das engere Boden-Lösungsverhältnis (s. 7.3.2.2) zurückzuführen ist.

Die geringen Adsorptionsraten waren der Grund dafür, daß sich z.T. keine Desorptionsversuche durchführen ließen. In den möglichen Fällen war erkennbar, daß auch Picloram z.T. irreversibel adsorbiert wurde.

Weder beim PCB noch beim Picloram konnte eine deutliche Hysterese festgestellt werden. Diese Ergebnisse unterstreichen noch einmal die Bedeutung von Desorptionsversuchen, da nicht desorbierbare Mengen von Umweltchemikalien unter Umständen von erheblicher ökologischer Relevanz sein können.

### 7.4.2 Kleinparzellenversuche 1981

Die Böden der Kleinparzellenversuche zeigten weitgehend das aufgrund der K-Werte erwartete Verteilungsmuster.

Picloram unterlag wegen seiner guten Löslichkeit sowohl vertikalem als auch lateralem Transport. Dies führte zu einer tiefen Verlagerung innerhalb der einzelnen Profile bei insgesamt niedrigen Gehalten; es wurden keine typischen Belastungsmaxima ausgebildet. Auch bei ähnlichen K-Werten (0 - 0,37) der Böden zeigte die Verteilung im Einzelnen erhebliche Unterschiede (Abb. 17). Dies kann nur mit Unterschieden anderer Eigenschaften der Böden und variierenden Rahmenbedingungen (Relief, Klima) erklärt werden, die durch die K-Werte bestimmten Verteilungsmuster modifizieren.

PCB zeigte die für schwer verlagerbare Substanzen typische starke Anreicherung in den oberen fünf Zentimetern. Selbst nach 105 Tagen hatte keine nennenswerte Tiefenverlagerung stattgefunden (Abb. 18). Dieser Befund stimmt mit den K-Werten überein, die vergleichsweise hoch sind.

Die K-Werte der Ap-Horizonte variierten von 300 bis ca. 2000 (Tab. 29). Diese Unterschiede kommen jedoch in den Tiefenfunktionen der Kleinparzellenversuche nicht zum Ausdruck (Abb. 18).

Offensichtlich gibt es zumindest in diesem Bereich keine lineare Beziehung zwischen dem  $K_{Ads.}$ -Wert und dem Ausmaß der Tiefenverlagerung. Die unterschiedliche Tiefenverlagerung wird überwiegend durch die Randbedingungen (Kenndaten, Klima) hervorgerufen. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, neben den K-Werten auch Bodeneigenschaften, insbesondere das

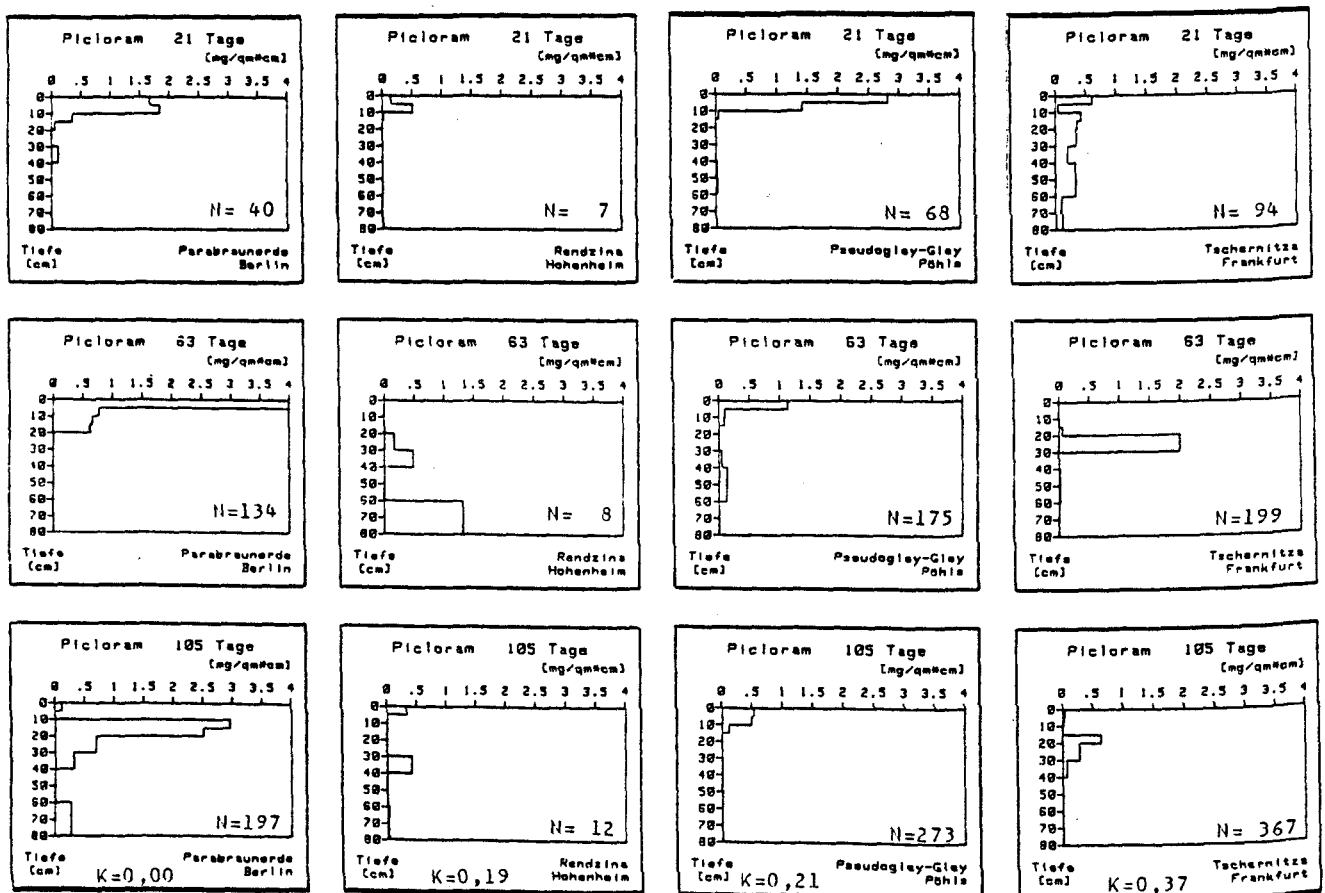


Abb. 17: Picloram-Tiefenverteilung im Kleinparzellenversuch ( $K = K_{Ap, Ads.}$ ,  $N =$  der mm Niederschläge seit Versuchsbeginn)



Gefüge, sowie die Geländesituation bei einer Deutung zu berücksichtigen.

Im Vergleich der Parabraunerde (1) mit den stark aggregierten Pelosol (13) bzw. Pseudogley-Gley (7) wird insbesondere ein möglicher Gefügeeinfluß deutlich (Abb. 19). Hier liegen nämlich trotz ähnlicher pH-Werte sehr unterschiedliche Tiefenverteilungen vor, die durch unterschiedliche K-Werte nicht zu erklären sind: im Pseudogley-Gley hat bereits nach 21 Tagen und im Pelosol nach 63 Tagen eine deutliche Verlagerung stattgefunden, welche zu keinem Zeitpunkt in der Parabraunerde zu erkennen ist. Die die Chemikalie während einer ausgeprägten Trockenphase ausgebracht wurde, könnte die tiefe Verlagerung durch den Transport in Schrumpfrissen erklärt werden.

Solche Verhältnisse sind jedoch nur in Böden mit hohen Tongehalten zu erwarten, so daß im übrigen die Kenntnis der K-Werte der Chemikalien und deren Korrelationen mit Bodeneigenschaften eine erste Voraussage ihres Verhaltens im Boden erlauben.

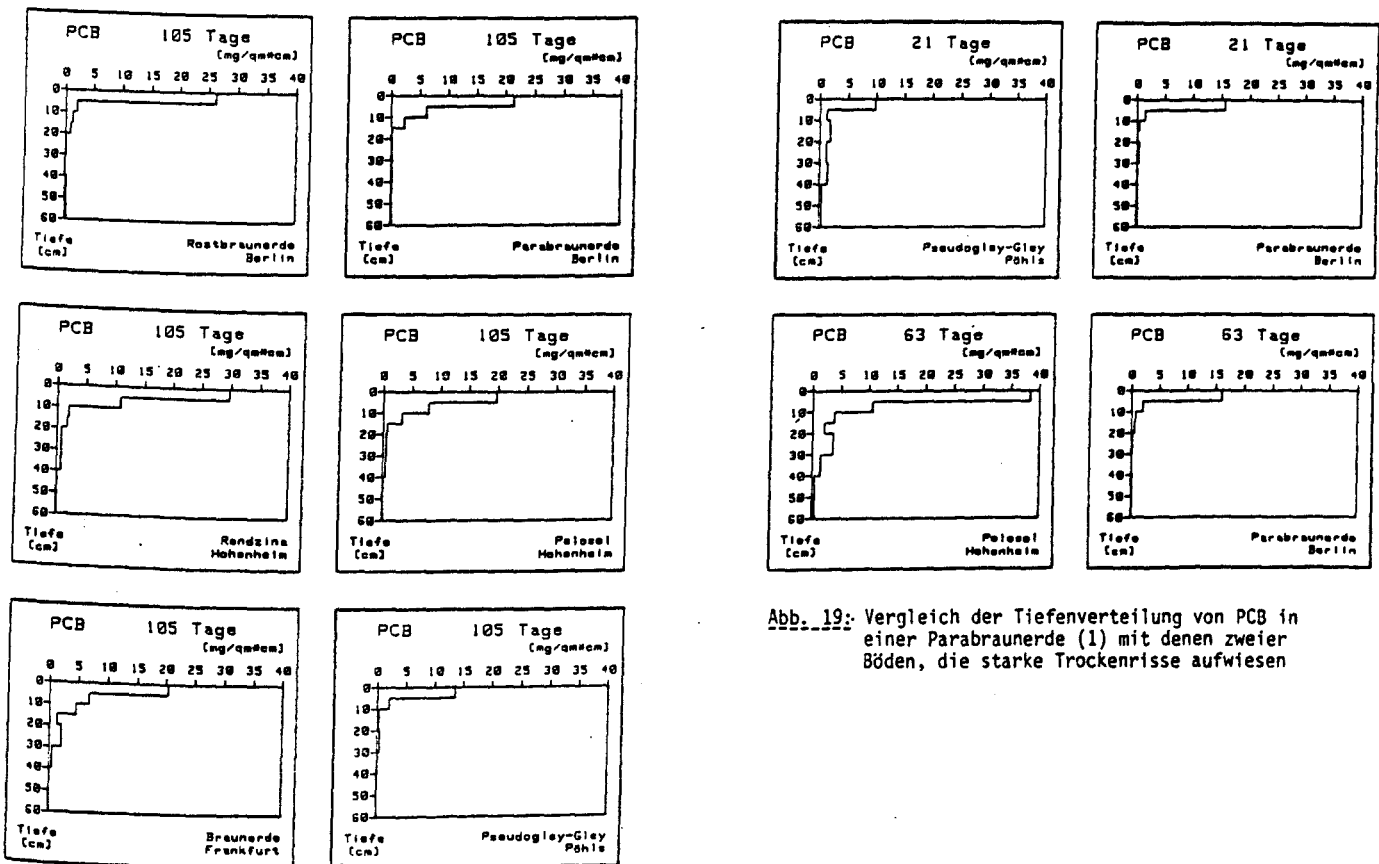


Abb. 19: Vergleich der Tiefenverteilung von PCB in einer Parabraunerde (1) mit denen zweier Böden, die starke Trockenrisse aufwiesen

Abb. 18: Tiefenverteilung von PCB im Feldversuch in Böden mit Adsorptionskonstanten der  $A_p$ -Horizonte von 300 bis 2000

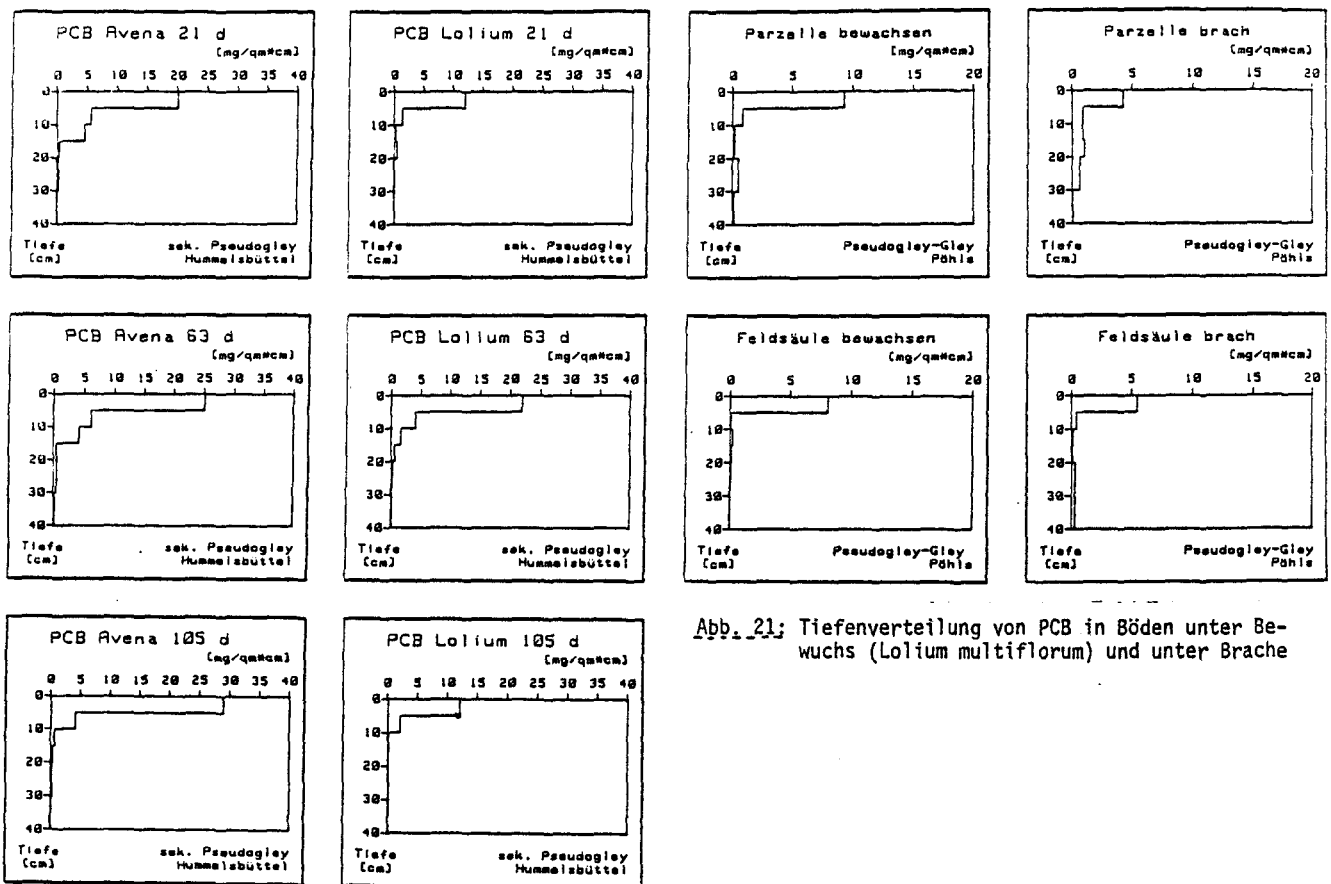


Abb. 21: Tiefenverteilung von PCB in Böden unter Bewuchs (*Lolium multiflorum*) und unter Brache

Abb. 20: Tiefenverteilung von PCB in Böden bei unterschiedlichem Bewuchs

#### 7.4.3 Stufenmodell

Durch die Feldversuche wurde deutlich, daß neben den Bodeneigenschaften und Witterungsverhältnissen auch die Kulturart offensichtlich eine große Bedeutung für die Tiefenverlagerung von PCB hatte; unter dem tiefwurzelnden Hafer hatte nämlich eine stärkere Verlagerung als unter dem relativ flach wurzelnden Weidelgras stattgefunden (Abb. 20).

Die Bedeutung des Bewuchses ergab sich auch bei den Kleinparzellen-Feldsäulenversuchen, die mit einer bepflanzten und einer unbepflanzten Variante durchgeführt wurden. Beim Braunerde-Gley und Pseudogley wurde PCB unter Bewuchs stärker verlagert als unter Brache, und zwar sowohl beim Parzellen- als auch beim Säulenversuch.

Ein von diesem Schema abweichendes Bild lieferte der Pseudogley-Gley. Hier ist die Verlagerung sowohl in der brachen Parzelle als auch in der brachen Feldsäule ausgeprägter als in der bepflanzten Variante. Dies könnte wieder mit unterschiedlicher Ausbildung von Schrumpfrissen erklärt werden, da diese unter Brache leichter entstanden als unter Bewuchs (Abb. 21).

Ein Vergleich der Ergebnisse der Feldsäulen mit denen der entsprechenden Parzellen ergab nur geringe Unterschiede zwischen beiden Versuchsansätzen. In der Tendenz stimmte das Bild der Tiefenfunktionen überein: der weitaus größte Teil des PCBs wurde in den oberen fünf Zentimetern gebunden, nur wenig nach unten verlagert. Lediglich beim Pseudogley-Gley war die Verlagerung in der Parzelle

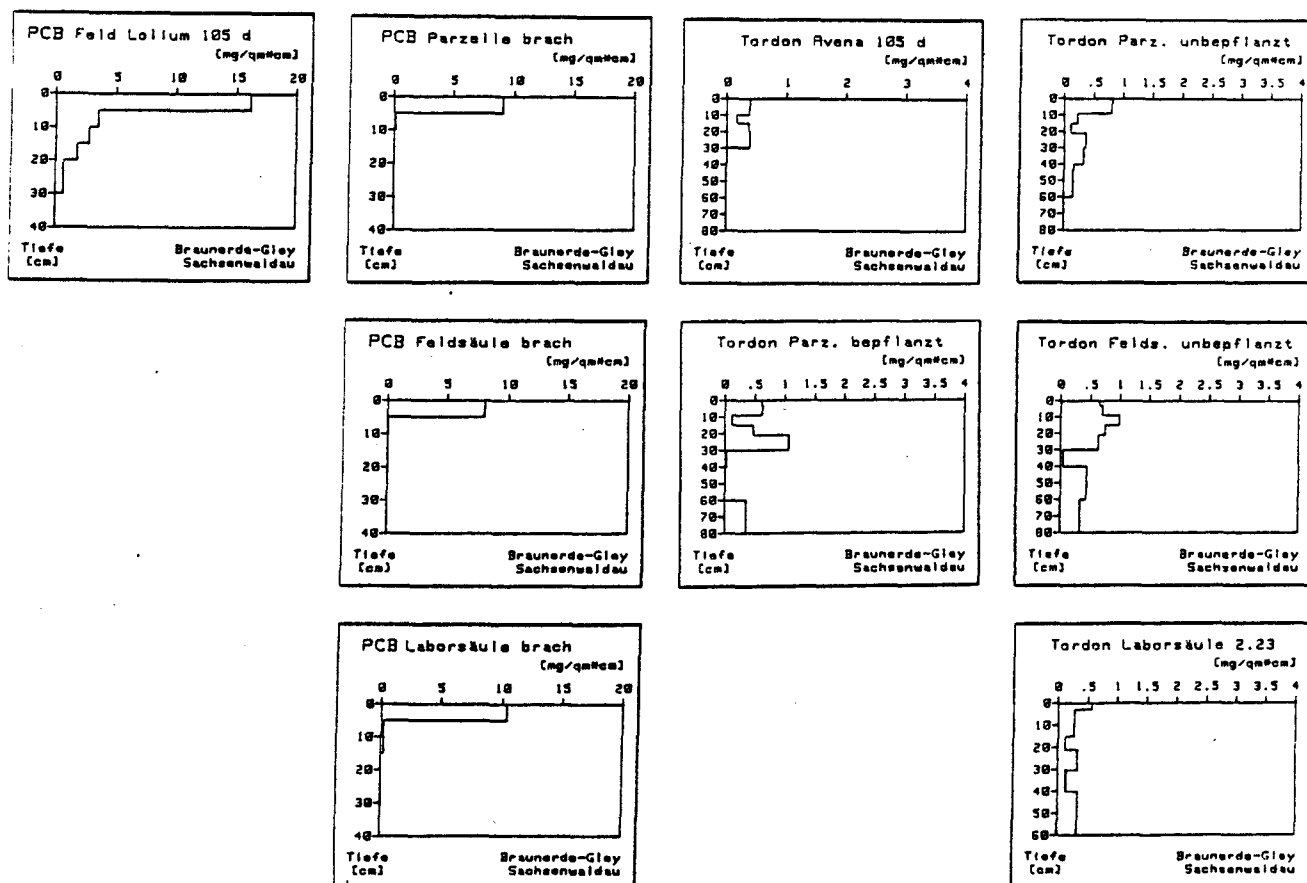


Abb. 22: Tiefenverteilung von PCB im Boden bei variierten Versuchsbedingungen (Stufenmodell)

Abb. 23: Tiefenverteilung von Pictoram im Boden bei variierten Versuchsbedingungen (Stufenmodell)

stärker ausgeprägt als in der Feldsäule, in der keine Schrumpfrisse entstanden waren.

Das typische PCB-Verteilungsmuster mit maximaler Konzentration in den oberen Zentimetern und fehlender bzw. geringer Tiefenverlagerung, wurde im Labor bestätigt. Dabei waren die absoluten Gehalte im Oberboden jedoch größer als in den Feldversuchen und die Tiefenverlagerung noch geringer ausgeprägt. Die Tendenz der Verlagerung stimmte jedoch auf allen Standorten mit den Ergebnissen der Feldversuche überein (s. z.B. Abb. 22).

Die höheren Gehalte im Oberboden wurden wohl durch den "Laborfaktor" hervor-

rufen, dem die Laborsäulen unterliegen: im Labor fehlen äußere Faktoren wie UV-Bestrahlung und Wind. Die Ergebnisse ließen keinen Einfluß der Versuchsdauer erkennen. So war es für das Verteilungsmuster unerheblich, ob die Säulen bei gleicher Gesamtniederschlagsmenge 20 oder 40 mm Niederschlag pro Tag erhalten hatten.

Picloram verhielt sich bei den Großparzellenversuchen analog den Kleinparzellenversuchen (7.4.2): infolge größerer Beweglichkeit, ableitbar aus niedrigeren K-Werten, wurden in größerer Bodentiefe noch nachweisbare Mengen gefunden. Bei leichtlöslichen Substanzen ist jedoch der Einfluß multipler Boden- und Witterungseigenschaften besonders stark, so daß keine einheitlichen Tiefenfunktionen mit untereinander ähnlichen Anreicherungshorizonten erwartet werden konnten. Insgesamt waren die wiedergefundenen Mengen gering, da ein Teil des Piclorams aus dem Probenahmebereich verlagert. Die Verhältnisse in der Kleinparzelle entsprachen auf allen drei Standorten denen der Großparzelle.

In den Feldsäulen lag ein von den Parzellen abweichendes Verteilungsmuster vor: das Picloram war hier gleichmäßiger verteilt, weil in den Säulen offensichtlich kein lateraler Transport stattfinden konnte. Die Gesamtgehalte waren in den Feldsäulen jedoch höher. Die Ergebnisse aus den Feldsäulen ließen erkennen, daß Verluste an Picloram in den Kleinparzellenversuche vor allem durch vertikalen und lateralen Transport verursacht wurden und nicht durch Abbau und Verdunstung, da dies dann ebenfalls in den Feldsäulen hätte stattfinden müssen. Ergebnisse aus zur Zeit laufenden Abbauversuchen bestätigen dies: während einer Versuchsdauer von 3 Wochen wurde weniger als 1 % des Picloram abgebaut.

Auch in den Laborsäulen war die Chemikalie gleichmäßig verteilt. Erwartungsgemäß waren auch hier die Gehalte höher als im Feld. Obwohl die Ergebnisse aus den Laborsäulen von denen der Feldversuche durch das Vorhandensein eines Säulenfaktors abwichen, bieten sie eine gute Bewertungsgrundlage für die Prognostizierung des Verhaltens leichtlöslicher Substanzen im Feld. Im Säulenfaktor wird die Verlagerung in die Tiefe und somit die potentielle Grundwassergefährdung deutlicher als im Feldversuch.

Bundesminister für Forschung und Technologie

Abschlußbericht Nr. 03 7210

Verhalten flüchtiger halogenorganischer  
Stoffe in Böden auch im Hinblick  
auf Grundwassergefährdungen

von

G. Milde

P. Friesel

V. Neumayr

April 1983

## 8. VERHALTEN FLÜCHTIGER HALOGENORGANISCHER STOFFE IN BÖDEN AUCH IM HINBLICK AUF GRUNDWASSERGEFÄHRDUNG

von P. Friesel, G. Milde und V. Neumayr

### 8.1 Spezielle Ziele

Das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes hat in mehreren Erhebungen Verunreinigungen durch leichtsiedende chlorierte Lösungsmittel in Grundwässern festgestellt. Daher wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersucht, welche Filtereigenschaften Böden für derartige Chemikalien haben und inwieweit standardisierbare Tests im Rahmen der Chemikalienanmeldung Hinweise auf potentielle Gefahren für Grundwässer durch die anzumeldende Substanz geben würden. Vergleichsweise wurden auch einzelne Versuche mit dem mittelflüchtigen Hexachlorbenzol durchgeführt.

Daneben wurden durch eine Literaturrecherche für die Arbeitsgruppe "Böden und Chemikalien" Methoden zum Testen bodenrelevanter Chemikalienparameter zusammengestellt und hinsichtlich ihrer Grundlagen Anwendbarkeit und Aussagefähigkeit diskutiert; hierzu liegt eine gesonderte Schrift vor.

### 8.2 Freilandversuche mit leichtsiedenden halogenorganischen Verbindungen

Mit den Referenzchemikalien Trichlorethylen, Tetrachlorethylen und 1.1.1-Trichlorethan wurden auf Versuchsflächen (drei bei Frankfurt, zwei in Berlin) Freilandversuche zum Ausbreitungsverhalten in Böden durchgeführt. Weil wegen der hohen Flüchtigkeit und großen Mobilität der Chemikalien ein "Bohrstockverfahren" der Probenahme nicht angewandt werden konnte und da vorwiegend deren Grundwassergefährdungspotential untersucht werden sollte, wurden in verschiedenen Tiefen mittels Saugkerzen und Brunnen Boden- und ggf. Grundwasserproben gezogen. In den Frankfurter Versuchen wurden zusätzlich über Edelstahlkapillaren Bodenluftproben genommen. Die Proben wurden gaschromatographisch auf die Gehalte an Reinstoffen untersucht.

#### 8.2.1 Freilandversuche Frankfurt

In Testflächen auf Kalkgley (8), Moorgley (9) und Braunerde (10) wurden jeweils vier Testparzellen (2 x 2 m) mit Probenahmeverrichtungen versehen (Saugkerzen und Edelstahlkapillaren in 15, 30, 45 und 60 cm Tiefe, in den Gleyen Peilbrunnen in 150 cm).

Die Testparzellen der einzelnen Böden wurden mit jeweils verschieden konzentrierten wäßrigen Lösungsgemischen der drei Chemikalien, sowie deionisiertem Wasser (Nullparzelle) drei Wochen lang jeden zweiten Tag (10 mm je Dotierung, Niederschläge entsprechend berücksichtigt) beaufschlagt; anschließend wurden die Flächen in gleicher Weise ebenso lange mit deionisiertem Wasser beregnet (Desorptionsphase). Probenahme erfolgten ebenfalls jeden zweiten Tag.

Exemplarische Ergebnisse und Randbedingungen der Versuche sind in Tab. 31 zusammengestellt und für einen Kalkgleyversuch in Abb. 24 dokumentiert.

Dort (wie in allen anderen Versuchen) erreichten die Konzentrationen im Bodenwasser bei weitem nicht die des Dosierungswassers. Allgemein wurden je nach den Bedingungen des Standortes und der Ausbringung (Witterung) variierende, nicht reproduzierbare, vorwiegend durch Verdunstung bedingte Verluste von etwa 90 - 99 % beobachtet. Somit sind Bilanzierungen für leichtflüchtige Verbindungen in Feldversuchen nicht möglich.

Insgesamt zeigten die Konzentrationsverläufe in Sickerwässern unterschiedlicher Tiefenstufen ein nur schwer deutbares Bild (Abb. 24). Durch unterschiedliche Probenahmetechnik ist erklärbar, daß in 150 cm (Peilbrunnen) höhere Konzentrationen als in 40 - 60 cm Tiefe (Saugkerzen) gemessen wurden.

Dagegen ist die geringe Differenzierung zwischen 30 und 60 cm erstaunlich; weiterhin traten nur geringe Unterschiede zwischen den Referenzchemikalien (Tab. 31) auf.

Ein Bezug der im Boden auftretenden Konzentrationen zu den Dotierungskonzentrationen war wegen der Verdunstungsverluste nicht möglich. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde daher zwecks Normierung die Konzentration am 20. Tag in 15 cm Tiefe - in d.R. die maximal erreichte Konzentration - als Bezugsgröße gewählt, und die anderen Konzentrationen der Tab. 31 zusätzlich in Prozent dieser Größe angegeben. Ein Vergleich der prozentualen Konzentrationen der einzelnen Chemikalien am zehnten Tag in 15 cm Tiefe der drei Böden (als Maß für die Eindringgeschwindigkeit in den humosen Oberboden) ergab, daß die Rückhaltekapazität der Böden mit zunehmendem Gehalt an organischer Substanz steigt. Weiterhin folgt aus diesen Daten sowie z.B. aus den relativen Konzentrationen in 60 cm Tiefe des 20 Tages, daß Trichlorethylen und 1.1.1-Trichlorethan etwa gleiche Mobilität aufwiesen, während Tetrachlorethylen teilweise deutlich mobiler war (Tab. 31).

#### 8.2.2 Freilandversuche Berlin

Auf Referenzböden der Projektpartner wurden weniger aufwendige Freilandversuche

Tab. 31: Freilandversuche mit leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen auf drei Referenzböden; aufgeführt sind wäßrige Konzentrationen der drei Chemikalien in der Dotierungslösung (Dot.konz) und deren Maximalwerte (Max.konz.) in µg/l; r e l a t i v e Konzentrationen in % von Max.konz sind für die Saugkerzenproben verschiedener Tage (d) und Tiefen (cm) angegeben; Testbeginn am 30.4.82 (Kalkgley), 23.6.82 (Moorgley), 6.8.82 (Braunerde; jeden 2. Tag mit 10 mm beregnet).

Boden	Kalkgley			Moorgley			Braunerde		
	TRI -CE	TETRA -CE	1.1.1 -TCE	TRI -CE	TETRA -CE	1.1.1 -TCE	TRI -CE	TETRA -CE	1.1.1 -TCE
Dot.konz(µg/l)	440	400	550	900	660	990	950	750	1000
Max.konz(µg/l)	51,3	15,7	58,9	23,9	7,7	18,4	179	72	153
1.d 15cm	-	1,2	-	0,8	5,2	-	-	0,3	-
30cm	-	0,8	-	1,3	7,8	0,5	*	*	*
45cm	-	0,8	-	7,1	15,6	3,3	*	*	*
60cm	-	1,1	-	8,8	31,2	4,3	*	*	*
150cm	-	1,2	-	9,6	33,8	4,9	*	*	*
4.d 15cm	14,2	24,8	10,8	4,6	11,2	5,4	12,0	10,6	12,7
30cm	4,9	7,6	5,9	2,1	11,7	2,2	*	*	*
45cm	-	1,0	0,3	7,1	14,3	3,3	*	*	*
60cm	-	1,0	-	8,4	28,6	3,8	*	*	*
150cm	-	1,3	-	10,0	35,1	5,4	*	*	*
10.d 15cm	53,4	78,3	55,2	30,5	29,9	33,7	47,5	44,4	47,7
30cm	38,2	45,9	41,1	15,1	24,7	11,4	20,1	22,2	20,3
45cm	19,9	22,9	23,6	8,8	16,9	10,9	*	*	*
60cm	14,0	19,7	20,0	8,8	29,9	4,3	*	*	*
150cm	0,4	1,3	0,3	9,6	33,8	5,4	*	*	*
14.d 15cm	80,5	98,1	94,1	64,0	61,0	64,7	77,7	70,8	79,1
30cm	54,2	80,9	53,0	51,1	50,7	54,3	50,8	54,2	51,6
45cm	41,9	59,2	46,9	20,1	27,3	17,4	*	*	*
60cm	38,4	75,2	42,8	11,3	32,5	11,4	*	*	*
150cm	18,3	24,2	19,2	10,5	33,8	9,2	*	*	*
20.d 15cm	100	100	100	100	100	100	100	100	100
30cm	65,1	88,5	60,6	82,0	79,2	92,9	55,3	59,7	53,6
45cm	60,4	75,2	53,0	63,6	50,7	71,1	30,7	18,1	20,9
60cm	64,9	86,0	61,0	41,4	62,3	42,4	*	*	*
150cm	36,3	42,7	37,0	36,8	53,3	36,4	*	*	*
24.d 15cm	43,7	65,0	39,7	89,5	92,2	94,6	40,8	40,3	49,7
30cm	70,6	97,5	65,7	80,3	77,9	88,6	22,9	20,8	25,5
45cm	40,9	87,9	46,5	69,9	53,3	77,2	45,3	37,5	47,7
60cm	56,9	90,4	56,5	42,3	63,6	44,0	*	*	*
150cm	87,5	96,8	83,0	39,3	66,2	39,7	*	*	*
36.d 15cm	6,0	17,2	6,6	42,7	40,3	40,2	3,4	4,2	4,8
30cm	5,3	10,2	4,8	36,4	39,0	37,0	1,6	2,9	2,3
45cm	7,6	13,4	7,8	26,8	27,3	27,7	1,7	3,9	2,4
60cm	6,6	12,1	6,3	24,3	37,7	26,6	1,9	4,2	2,3
150cm	24,6	46,5	27,5	24,7	39,0	28,8	*	*	*

durchgeführt. In mehreren Versuchsserien <sup>+</sup>) wurden in Parzellen (1,4 x 1,4 m) auf Rostbraunerde (2) und Parabraunerde (1) 80 mm wäßrige Lösungsgemische (s.8.2.1) in einer Gabe ausgebracht. Jeweils einen Tag vor Probenahme wurde mit 30 mm beregnet, damit (im extremen Sommer 1982) mit den Saugkerzen (Tiefen: 14, 25, 40, 75 cm) Proben gewonnen werden konnten.

Exemplarische Ergebnisse in Abb. 25 zeigen die schon erwähnten hohen Konzentrationsdifferenzen zwischen beaufschlagten und im Boden beprobten Wässern (s.o.). Auf sehr hohe Verdunstungsverluste kann weiterhin daraus geschlossen werden, daß die hohen Konzentrationen der obersten Tiefenstufe schnell abklagen und weiter unten nicht beobachtet wurden. Fast durchgängig bei allen Versuchen war eine geringe Differenzierung in den unteren Tiefenstufen, wobei die Abfolge der Konzen-

<sup>+</sup>) Versuche auf dem tonreichen Pseudogley (5) wurden abgebrochen, nachdem in Saugkerzenproben keine auf die Dotierung zurückführbaren Chemikalienkonzentrationen gefunden wurden.



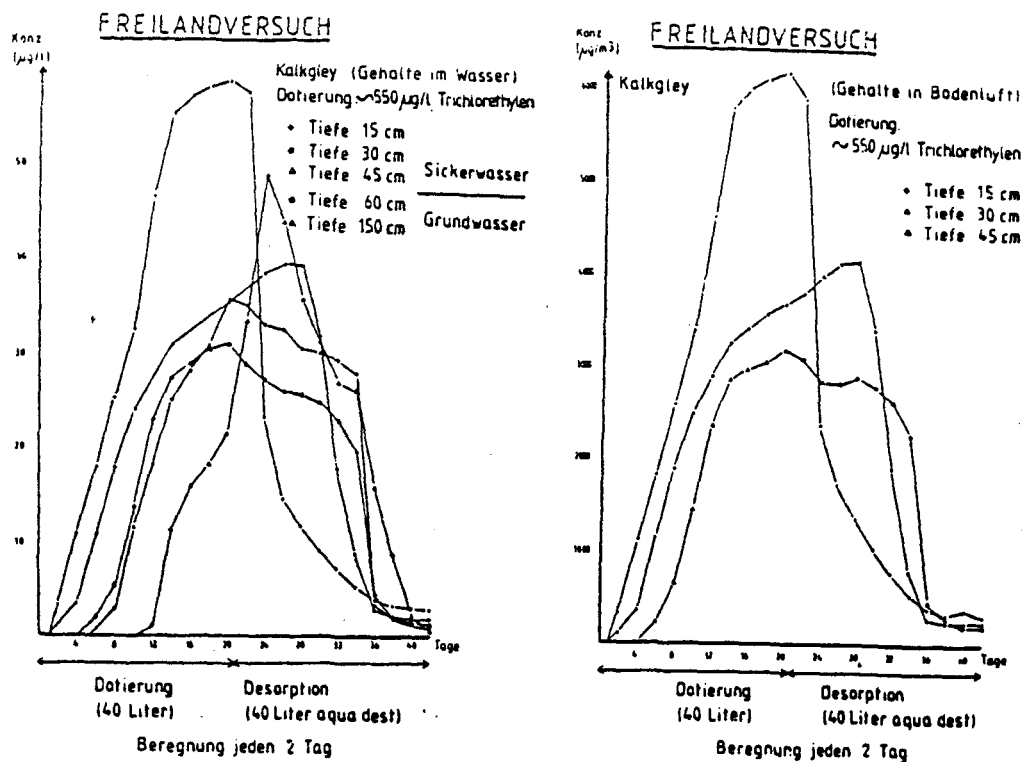


Abb. 24: Freilandversuch auf Kalkgley  
Konzentrationsverläufe von Trichlorethylen in Bodenluft und -wasser; Versuchsbedingungen s. Tab. 31 u. Text

trationen mit der Tiefe teilweise nicht deutbar war. In Tab. 32 sind normierte Konzentrationen (s.o.) für die einzelnen Chemikalien in den beiden Böden wiedergegeben. In die sandige, gut luft- und wasserdurchlässige Rostbraunerde drangen die Chemikalien deutlich tiefer ein als in die lehmige Parabraunerde. Tetrachlorethylen zeigte dabei im Vergleich zu den beiden anderen wenig unterschiedenen Chemikalien eine erheblich geringere Mobilität. Im Vergleich zu Frankfurt (Tab. 31) lagen die normierten Konzentrationen sehr niedrig, da bei einmaliger Beaufschlagung und vergleichsweise sehr hohen Dotierungskonzentrationen höhere Verdunstungsverluste auftraten.

Tab. 32: Freilandversuche Berlin

Maximale Konzentrationen in 15 cm ( $c_{\text{max}/15}$  in  $\mu\text{g/l}$ ) und in 75 cm ( $c_{\text{max}/75}$  in % von  $c_{\text{max}/15}$ )

Boden	Parameter	TRI-CE	TETRA-CE	1.1.1-TCE
Rostbraunerde	$c_{\text{max}/15}$	655	694	449
	$c_{\text{max}/75}$	6,92	0,71	16,6
Parabraunerde	$c_{\text{max}/15}$	1600	1260	667
	$c_{\text{max}/75}$	0,79	0,21	0,75

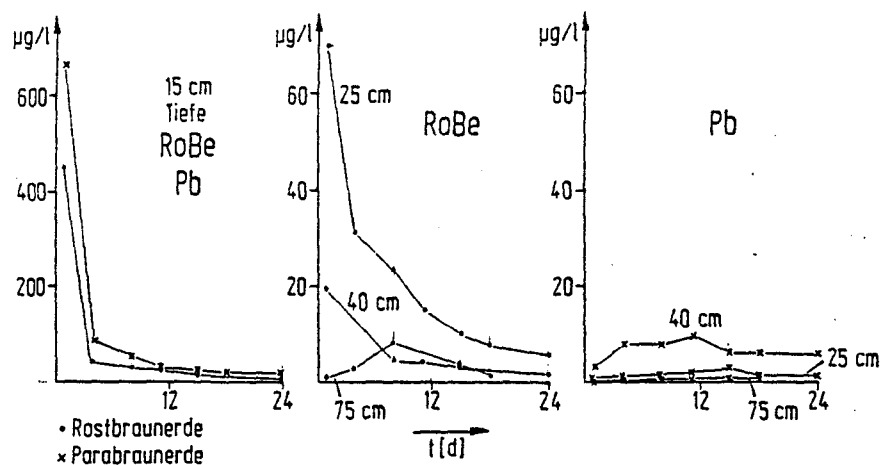


Abb. 25: Freilandversuch auf Parabraunerde und Rostbraunerde (Berlin)  
Konzentrationsverläufe von Tetrachlorethylen im Sickerwasser  
Probenahme durch Saugkerzen;  $750 \text{ mg/m}^2$  Tetrachlorethylen mit 80 mm  
Wasser am 16.8.1982 eingeregnet, jeweils einen Tag vor Probenahme  
mit 30 mm beregnet  
• = Rostbraunerde, x = Parabraunerde

### 8.2.3 Bewertung

Freilandversuche mit leichtflüchtigen Verbindungen ließen nur qualitative Hinweise auf das Verhalten dieser Chemikalien in Böden erwarten. In den durchgeführten Untersuchungen erwiesen sich die Referenzchemikalien als relativ mobil; sie erreichten bei Beregnung ( $> 100 \text{ mm}$ ) innerhalb von etwa 20 Tagen den Unterboden in nennenswerten Mengen. Dabei wurden sie umso mehr zurückgehalten, je humoser der Boden, und umso leichter verlagert, je durchlässiger (tonärmer) der Boden war. Es zeigte sich, daß Böden für diese Chemikalien keine Senkenfunktion haben und daß je nach Versuchsbedingungen und -boden schwankende starke Verdunstungsverluste auftreten.

Überschlägige oder gar exakte quantitative Aussagen sind nicht erreichbar.

### 8.3 Freilandversuche mit Hexachlorbenzol (HCB)

Auf den Böden 1, 2, 8 - 11, 13 und 15 wurde HCB ausgebracht. Dabei wurden verschiedene Ausbringungsmethoden erprobt:

- bei 8 - 15 wurden wäßrige Suspensionen von HCB mit einer Gießkanne gleichmäßig in den Boden eingeregnet
- für 1 und 2 wurde auf säuregereinigten Mittelsand durch Eindampfen (Ro-

tationsverdampfer) einer Pentanlösung HCB aufgezogen; der Sand wurde mittels eines Siebes gleichmäßig auf den Versuchsflächen verteilt.

Es ergab sich eine starke Abhängigkeit von der Art der Ausbringung der Chemikalie. In den Versuchen mit kontaminiertem Sand (Böden 1, 2) konnte nach sechs Wochen keine Wanderung festgestellt werden; das HCB war nur im obersten erfaßten Horizont sicher nachweisbar. Eine wenn auch geringe Mobilität wurde nach Ausbringung der Suspension in den Böden 8 - 10 beobachtet. In den Böden 11 - 15 konnte HCB z.T. nicht wiedergefunden werden und in den entsprechenden Böden war kein Verteilungsmuster zu ermitteln.

Aus den Versuchen kann gefolgert werden, daß die Art der Ausbringung der Substanzen bei Freilandversuchen mit Umweltchemikalien erheblich die Versuchsergebnisse beeinflußt und daher jedenfalls dann festgelegt werden muß, wenn die Vergleichbarkeit von Chemikalien erreicht werden soll. Hinsichtlich der Mobilität von HCB in Böden resultiert aus den Ergebnissen, daß auch unter Berücksichtigung der hohen Persistenz dieser Verbindung eine Gefährdung des Grundwassers nicht zu erwarten ist.

#### 8.4 Laborversuche

##### 8.4.1 Schüttelversuche zum Sorptionsverhalten leichtsiedender Umweltchemikalien in Böden

###### 8.4.1.1 Methodik

Eine zentrale Aufgabe des FV war die Entwicklung und Überprüfung eines Verfahrens zur Bestimmung der Mobilität leichtflüchtiger<sup>+) Chemikalien in Böden durch Weiterentwicklung der OECD-Test Guide Line "Adsorption/Desorption". Als Ergebnis umfangreicher methodischer Untersuchungen wird eine entsprechende Arbeitsvorschrift vorgestellt.</sup>

---

<sup>+) : Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von HCB an Böden wurden von der Arbeitsgruppe "Ziechmann" durchgeführt.</sup>

20 g Boden wurden in einem Zentrifugenbecher (70 ml, Duran mit NS 34, PTFE-Manschette) mit 30 ml wäßriger Chemikalienlösung versetzt. Das Gefäß wurde bis auf 2 - 5 ml Restvolumen mit einer ausgewogenen Menge deionisierten Wassers aufgefüllt, fest verschlossen, 20 h "über Kopf" geschüttelt und 30 min bei 3000 upm zentrifugiert. 10 ml des Überstehenden wurde abpipettiert, mit Pentan extrahiert und der Chemikaliengehalt gaschromatographisch bestimmt. Danach wurde dekantiert, das Dekantat ausgewogen. Zur Desorption wurde das Gefäß mit deionisiertem Wasser unter Wägung bis auf ein Restvolumen beschickt, der Bodensatz aufgeschüttelt, 20 min geschüttelt, 30 min zentrifugiert; wie vorher wurde in einem Aliquot des Überstehenden die Chemikalienkonzentration bestimmt und unter Gewichtsbestimmung dekantiert. Ein zweiter Desorptionsschritt wurde in gleicher Weise durchgeführt. Danach wurde unter Wasserzugabe zur besseren Suspension des Bodensatzes dieser mit 20 ml Pentan extrahiert und analysiert. Aus den u.a. durch Wägung bestimmten, dem Gefäß zugefügten und entnommenen Volumina und den Chemikalienkonzentrationen der Pentanextrakte wurden über eine Bilanzierung die Gleichgewichtskonzentrationen in Lösung und am Boden für Adsorption sowie erste und zweite Desorption ermittelt. Es wurden jeweils drei Parallelproben und zwei Nullproben (Chemikalienlösung ohne Boden) eingesetzt. Bei allen Arbeitsschritten wurde darauf geachtet, die Schüttelgefäße nur kurzzeitig zu öffnen, um Verdunstungsverluste zu vermeiden.

Die beschriebene Methode bietet die Möglichkeit, Sorptionsgleichgewichte ausschließlich aus Parametern zu ermitteln, die "im Reaktionsgefäß" erhoben wurden. Standardmethoden (z.B. OECD-Test Guide Line 106), in denen die sorbierten Mengen aus der zugesetzten Chemikalienlösung bestimmt werden, waren wegen hoher und nicht reproduzierbarer Verdunstungsverluste nicht anwendbar. Weitere Bedingungen (Schüttelzeit, Extraktionsmethode, Analytik etc.) wurden überprüft; Gleichgewichtseinstellung, annähernde Vollständigkeit der Extraktion und Reproduzierbarkeit der Analysen ( $\pm 5\%$ ) waren gegeben. Die Untersuchungen wurden mit Gleichgewichtskonzentrationen in Lösung von 10 bis  $10^3 \mu\text{g/l}$  durchgeführt. Das enge Verhältnis Lösung/Boden von etwa 3 : 1 (w/w) wurde gewählt, um in Anbetracht der geringen Sorptionsneigung der Referenzchemikalien nach den Desorptionsschritten auch bei sorptionsschwachen Böden erfaßbare Mengen an Chemikalien am Boden vorzufinden.

#### 8.4.1.2 Ergebnisse

In Schüttelversuchen wäßriger Chemikalienlösung mit Proben aus über 20 Bodenhorizonten wurden aus ca. 3000 Lösungsgleichgewichten jeweils für Trichlorethylen, Tetrachlorethylen und 1.1.1-Trichlorethan Sorptionsisothermen (Adsorption, 1. Desorption, 2. Desorption, 1. und 2. Desorption sowie Adsorption und Desorption) ermittelt; deren Signifikanz wurde mittels statistischer Parameter ( $r$ , T-Wert) geprüft. In der bei weitem überwiegenden Mehrzahl der Fälle zeigten logarithmierte Lösungs- und Sorbenskonzentrationen bessere Korrelationen miteinander als die nichtlogarithmierten. Die Sorptionsprozesse ließen sich also besser durch eine Sorptionsisotherme nach FREUNDLICH als durch lineare Verteilungskoeffizienten

charakterisieren.

Zwischen den Isothermen der einzelnen Schritte (s.o.) konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. In Tab. 33 sind die Parameter der Sorptionsisothermen nach FREUNDLICH zusammengefaßt für Adsorption und Desorption dargestellt, die wegen der höheren Zahl der eingehenden Meßwerte für am aussagekräftigsten gehalten werden.

Deutlich wird, daß in der Regel hochsignifikante Korrelationen bestehen und die Exponentialterme  $n$  meist so nahe an 1 liegen, daß die linearen Terme ( $K$ ) als Näherungsmaß zur Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte im unteren Konzentrationsbereich dienen können. Relativ niedrige Korrelationskoeffizienten und in Vergleich zu eins sehr hohe  $n$  traten nur bei wenigen überwiegend sorptions-schwachen Bodenproben auf; diese Werte wurden im folgenden bei Ausgleichrechnungen nicht berücksichtigt.

Abweichend von der der FREUNDLICH-Isotherme zugrunde liegenden Theorie traten auch Exponenten  $>1$  (bzw.  $n < 1$ ) auf, jedoch waren diese meist so nahe an 1, daß Meßfehler nicht ausgeschlossen werden konnten. Es wurde erwartet, daß die linearen Terme  $K$  ein eindeutig den Eigenschaften der eingesetzten Bodenmaterialien zuzuordnendes Muster zeigen würden. Jedoch traten bei für ähnlich gehaltenen Böden stark unterschiedliche  $K$ -Werte auf, und die Korrelationen dieser Werte mit Bodeneigenschaften waren wenig aussagekräftig.

Es wird davon ausgegangen, daß die Sorption der lipophilen Referenzchemikalien vorwiegend vom Humusgehalt (OS) der Böden abhängt. Daher wurde versucht, eine Sorptionskonstante bezogen auf diesen Parameter ( $K_{OS}$ ) zu errechnen. Nachdem aus der Regression zwischen Sorptionskonstanten der Böden und deren Humusgehalt mittels Extrapolation auf OS = 100 % augenscheinlich zu niedrige  $K_{OS}$ -Werte folgten, wurden die für die Einzelböden ermittelten Konstanten ( $K$ ), soweit sie hochsignifikant waren und der Exponentialterm( $n$ )  $\geq 1$  war, auf OS umgerechnet. Daraus wurden durch Mittelwertbildung für die jeweiligen Chemikalien folgende  $K_{OS}$ -Werte bestimmt ( $s$  = Standardabweichung in %,  $x$  = Anzahl der verrechneten  $K$ ):

$K_{OS}$ -TRI-CE	= 58,3	$s = 97$	$x = 18$
$K_{OS}$ -TETRA-CE	= 137,7	$s = 101$	$x = 18$
$K_{OS}$ -1.1.1-TCE	= 62,3	$s = 99$	$x = 17$

Diese Werte beschreiben das Sorptionsverhalten der Referenzchemikalien relativ besser als Werte aus Regressionsrechnungen, da z.B. Böden mit hohem Humusgehalt nicht mit besonderem Gewicht eingehen.

Wenn auch die  $K_{OS}$ -Werte sowohl hinsichtlich ihrer Höhe als auch der Abstufung unter den Chemikalien für gut brauchbar gehalten wurden, wurde in Anbetracht der hohen Standardabweichungen ein weiteres Verfahren zur Berechnung von  $K_{OS}$  erprobt.

Während in den vorigen Rechnungen eine schon durch statistische Methoden ermittelte und daher fehlerbehaftete Größe (K-Wert) eingesetzt wurde, sollte dabei  $K_{OS}$  direkt aus Meßgrößen errechnet werden. Dazu wurden für die einzelnen Böden die Konzentrationen in sorbierter Phase umgerechnet auf  $\mu\text{g/kg OS}$  und gemeinsam verrechnet.

In Tab. 34 sind Sorptionsisothermen nach FREUNDLICH für die drei Referenzchemikalien (auch getrennt nach Einzelreaktionen) mit statistischen Parametern aufgeführt; zum Vergleich sind Korrelationskoeffizienten für lineare Beziehungen zwischen Lösungs- und Sorbenskonzentrationen angegeben.

Tab. 34: Beziehungen zwischen den Konzentrationen an Böden ( $C_B$ ) in  $\mu\text{g/kg OS}$  und den Lösungskonzentrationen ( $C_L$ ) in  $\mu\text{g/l}$  berechnet nach  $\log C_B = \log K + 1/n \log C_L$  aus Adsorption, 1. Desorption, 2. Desorption, 1. und 2. Desorption sowie Adsorption und beiden Desorptionsschritten ( $r$  = linearer Korrelationskoeffizienten,  $x$  = Zahl der Wertepaare,  $r$  = Korrelationskoeffizient der Beziehung  $C_B = p + q C_L$ )

		$\log K$	$n$	$r$	$x$	$r_{lin}$
TRICHLOR-ETHYLEN	Adsorption	2,23	1,481	0,593	229	0,473
	1. Desorption	2,65	1,912	0,467	238	0,341
	2. Desorption	2,71	2,646	0,321	236	-0,046
	1. + 2. Des.	2,56	1,834	0,486	474	-0,032
	Ad. u. Desor.	2,50	1,776	0,566	703	-0,017
TETRACHLOR-ETHYLEN	Adsorption	2,01	1,103	0,821	358	0,336
	1. Desorption	2,11	1,016	0,863	368	0,703
	2. Desorption	2,25	1,093	0,703	368	0,648
	1. + 2. Des.	2,20	1,062	0,760	736	0,692
	Ad. u. Desor.	2,24	1,159	0,772	1074	0,360
1.1.1-TRICHLOR-ETHAN	Adsorption	1,74	1,216	0,795	162	0,637
	1. Desorption	1,71	1,116	0,759	162	0,508
	2. Desorption	1,55	1,043	0,798	163	0,672
	1. + 2. Des.	1,60	1,063	0,795	325	0,568
	Ad. u. Desor.	1,72	1,166	0,809	487	0,629

Für Tetrachlorethylen und 1.1.1-Trichlorethan ergaben sich hochsignifikante Beziehungen. Nach Berechnung von  $K_{OS}$ -Werten aus Adsorptions- und Desorptionswerten ergab sich für Tetrachlorethylen 173 und für 1.1.1-Trichlorethan 52,4; diese Werte stehen in gutem Einklang mit den durch Mittelwertbildung (s.o.) erhaltenen. Worauf die bei Trichlorethylen auftretenden schlechten Korrelationen, sowie der zu hohe Wert für  $K_{OS}$  (314) beruht, kann noch nicht gesagt werden.

Für Tetrachlorethylen und 1.1.1-Trichlorethan ist hierdurch eindeutig belegt, daß die Sorption überwiegend durch den Humusgehalt der Böden bestimmt wird. Zwar konnte wegen des Aufwandes bisher eine ähnliche Rechnung für andere Bodenpara-

Tab. 33: Sorptionsisothermen für Adsorption und Desorption dreier leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe an Feinerde verschiedener Horizonte unterschiedlicher Böden;  $C_b$  = Konzentration am Boden (ug/kg) und  $C_L$  = Konzentration in Lösung (ug/kg) und  $CD = C_b / C_L$ ;  $r$  = linearer Korrelationskoeffizient der doppelt logarithmischen Beziehung,  $x$  = Zahl der Wertepaare; Verhältnis Lösung/Boden 3 : 1 (w/w)

Boden u. Herkunft	Horizont (Tiefe)	Trichlorethylen				Tetrachlorethylen				1.1.1-Trichlorethan			
		K	n	r	x	K	n	r	x	K	n	r	x
Kalkgley, Frankfurt	A <sub>h1</sub>	5,91	1,305	0,983	27	7,26	1,049	0,958	36	0,88	0,970	0,976	18
	A <sub>h2</sub>	1,66	0,976	0,959	33	5,68	1,014	0,996	33	6,88	1,524	0,944	18
	A <sub>h3</sub>	1,96	1,078	0,995	36	5,84	1,094	0,996	27	1,29	0,998	0,975	18
	G <sub>o</sub>	3,53	3,000	0,751	25	6,28	8,333	0,223	23	0,74	2,164	0,778	5
Moorgley, Frankfurt	T	6,60	0,922	0,983	18	12,88	0,957	0,960	72	5,08	0,967	0,996	27
Braunerde, Frankfurt	0- 5	3,01	0,864	0,991	27	10,38	0,892	0,949	36	5,10	1,042	0,992	18
	5-12	6,88	0,998	0,992	18	-	-	-	-	2,88	0,917	0,983	18
	12-25	2,10	0,946	0,983	27	6,94	0,978	0,984	54	2,12	1,037	0,976	27
	B <sub>v</sub>	1,44	0,986	0,990	18	6,42	0,998	0,994	36	3,75	1,248	0,979	12
	C <sub>v</sub>	1,48	1,406	0,906	27	0,91	1,653	0,898	8	-	-	-	-
Parabraun- erde, Stuttgart	A <sub>p</sub>	2,70	1,264	0,988	27	6,95	1,285	0,937	54	1,37	1,209	0,959	27
Rigosol, Stuttgart	-40	0,78	1,287	0,849	18	6,39	3,521	0,483	26	-	-	-	-
	-60	1,38	1,302	0,662	18	-	-	-	-	3,71	3,226	0,659	8
Pelosol, Stuttgart	A <sub>p</sub>	3,75	1,592	0,870	18	3,51	1,111	0,946	18	-	-	-	-
	-70	1,85	1,429	0,808	22	0,50	1,058	0,703	6	-	-	-	-
	70-	1,48	1,531	0,554	17	0,40	0,948	0,885	12	-	-	-	-
Rendzina, Stuttgart	A <sub>p</sub>	1,37	1,182	0,928	27	1,74	0,965	0,957	18	0,731	1,105	0,931	15
	-60	25,18	7,463	0,094	25	-	-	-	-	-	-	-	-
Ockerbraun- erde, Stuttg.	A	6,11	0,967	0,920	24	9,42	0,964	0,933	27	5,49	1,130	0,963	54
	-25	0,61	0,792	0,988	18	-	-	-	-	-	-	-	-
	-60	1,51	1,022	0,988	27	6,47	1,163	0,984	18	2,49	1,089	0,919	27
	-80	1,28	1,138	0,872	27	2,32	1,018	0,948	18	2,66	1,242	0,795	24
Pseudogley, Hamburg	A <sub>p</sub>	1,38	0,938	0,984	18	8,04	1,106	0,991	27	2,76	1,193	0,966	18
Rieselbraun- erde, Berlin	A <sub>h</sub>	3,68	1,156	0,966	18	2,87	0,787	0,964	24	1,51	1,055	0,978	27
	B <sub>v</sub>	5,49	2,469	0,820	18	3,61	1,462	0,959	27	-	-	-	-
	C	-	-	-	-	4,97	3,012	0,820	9	-	-	-	-
Rostbraun- erde, Berlin	B <sub>v</sub>	4,68	1,344	0,931	26	5,43	1,064	0,986	27	1,19	1,096	0,765	27
	C	4,10	2,164	0,845	11	1,24	1,079	0,810	9	-	-	-	-
Parabraun- erde, Berlin	A <sub>p</sub>	2,31	1,284	0,966	24	2,24	1,011	0,988	45	-	-	-	-
	A <sub>1</sub>	17,18	4,484	0,440	9	-	-	-	-	-	-	-	-
	B <sub>t</sub>	7,46	10,64	0,141	18	30,20	6,024	-	-	-	-	-	-
	C	3,76	1,733	0,929	18	-	-	-	-	1,29	1,157	0,745	9

meter noch nicht durchgeführt werden, jedoch wird wegen der schlechten Korrelationen dieser Parameter mit den Sorptionskonstanten der einzelnen Bodenproben für unwahrscheinlich gehalten, daß ein nennenswerter Beitrag von diesen für die Sorption herrührt. Vielmehr sind die Korrelationskoeffizienten wohl wegen unterschiedlicher Eigenschaften der Humusstoffe der einzelnen Bodenproben (bes. wirksame Oberfläche) nicht noch höher ausgefallen. Daneben spielten sicher auch fehlerhaft bestimmte Sorptionsgleichgewichte infolge schwerer Handhabbarkeit mancher Proben eine Rolle. Weiterhin ist ein systematisch deutbarer Unterschied zwischen Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichten nicht erkennbar (Tab. 34), woraus auf Reversibilität der Prozesse geschlossen wird.

Ferner wird bei Tetrachlorethylen und 1.1.1-Tetrachlorethan aus den immer wenig über 1 liegenden Exponentialtermen ( $n$ ) die strenge Gültigkeit der Freundlich-Beziehung sowie die relativ gute Aussagefähigkeit des linearen Terms ( $K_{OS}$ ) zur Charakterisierung des Sorptionsverhaltens deutlich.

#### 8.4.1.3 Disussion

Trichlorethylen, Tetrachlorethylen und 1.1.1-Tetrachlorethan werden relativ wenig sorbiert; die Sorptionskonstanten liegen um mehrere Größenordnungen unter denen der mehrfach halogenierten Kohlenwasserstoffe höheren Molekulargewichts.

Adsorption erfolgt ganz überwiegend an organischen Substanzen des Bodens, also an Streu- und Humusstoffe. Die Adsorption bewirkt jedoch keine Festlegung dieser Schadstoffe in Böden, da die Sorptionsvorgänge reversibel sind und eine Gleichgewichtseinstellung sehr schnell erfolgt. In der Umwelt würden somit die Schadstoffe eines humusreichen Oberbodens durch Regenwasser mobilisiert werden, mit dem Sickerwasser die humusarmen Unterböden durchwandern und relativ leicht in den Untergrund und ggf. ins Grundwasser eindringen.

Aus dem Sorptionsverhalten im betrachteten System: Lösung/Bodenmatrix kann auch auf das System Bodenluft/Bodenmatrix geschlossen werden: Da die Bindung am Boden nicht sehr begünstigt ist, wird in nicht wassergesättigten Böden in der Bodenluft als dritter Phase eine ähnliche Konzentration auftreten wie in den beiden anderen Phasen.

#### 8.4.2 Perkulationsversuche mit leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen

Mit wäßrigen Lösungsgemischen von Trichlorethylen, Tetrachlorethylen und 1.1.1-Tetrachlorethan wurden an Modellsickersystemen verschiedener Dimensionierung von ca. 50 ml bis 2 m<sup>3</sup> Inhalt Perkulationsversuche durchgeführt.

Dabei war notwendig, in geschlossenen Systemen einer bestimmten Mindestgröße mit kontinuierlicher Dotierung zu arbeiten, weil 1. in offenen Systemen unkontrollierbar große Verdunstungsverluste auftreten, 2. bei zu kleiner Dimensionierung die auch in geschlossenen Systemen bei vertretbarem Aufwand unvermeidbaren Verdunstungsverluste zu groß im Verhältnis zur eingesetzten Chemikalienmenge sind und 3. nur eine kontinuierliche Dotierung die Erfassung einer vollständigen Durchbruchkurve (mit Sättigungskonzentration im Perkolat) und somit die Abschätzung von Verdunstungsverlusten erlaubt. Aussagefähige Ergebnisse wurden mit der folgend beschriebenen Anordnung erhalten:



Eine Glassäule ( $\varnothing$  15 cm) wurde auf einer unten eingebauten Glasfritte 40 (bzw. 60) cm hoch schichtweise (entsprechend der Horizontierung des zu untersuchenden Bodens) mit Feinerde befüllt und oben mit einer Glasfritte abgedeckt. Der Einlaß der Säule (oben) wurde über ein Dosierventil und einen Zweiwegehahn mit zwei Vorratsgefäßen gasdicht verbunden. An den Auslauf (unten) wurde über ein Dosierungsventil ein abnehmbares (Schliff) Auffanggefäß angeschlossen. Ablauf und Zulauf waren über einen Schlauch zum Druckausgleich verbunden. Zu Beginn des Versuches erfolgte Wassersättigung des Bodens durch Aufstauen von unten; anschließend wurde mittels der Dosierventile aus einem der Vorratsgefäße ein gesättigter Wasserfluß eingestellt, bei dem Zulauf und Ablauf gleich waren. Danach wurde über den Zweiwegehahn auf Zulauf aus dem zweiten mit Chemikalienlösung beschickten Vorratsgefäß umgestellt, und es wurde solange dotiert, bis in den nach jeweils 100 ml Perkolat ausgetauschten Auffanggefäßen konstante Chemikalienkonzentrationen auftraten (meist 2,5 d). Danach wurde in einer Desorptionsphase ebensolange mit deionisiertem Wasser perkoliert. Die Konzentrationsverläufe in den einzelnen aufgefangenen Fraktionen wurden in Abhängigkeit vom Perkolationsvolumen aufgetragen.

Exemplarische Ergebnisse eines Perkulationsversuches sind in Abb. 26 dargestellt. Die Flächen unter den Durchbruchskurven repräsentieren die insgesamt perkolier-ten Chemikalienmengen, die Flächen unter den die Dotierungskonzentration ange-benden Geraden die applizierten Mengen. Die augenscheinlichen Differenzen zwischen den jeweils einzelnen Chemikalien zugeordneten Flächen charakterisieren

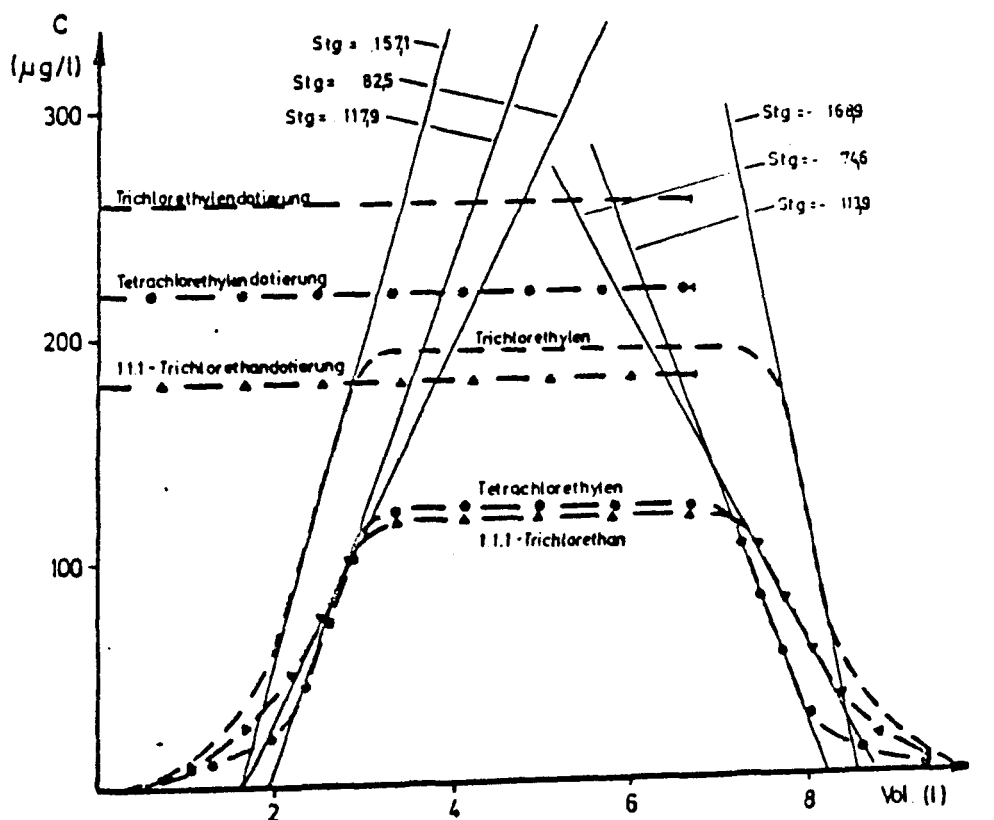


Abb. 26: HKW-Konzentration in Abhängigkeit vom Perkolationsvolumen aus Versuchen mit geschlossenen Laborsickersystemen horizontweise gefüllt mit Bodenmaterial des Kalkgley (Füllhöhe 60 cm, Stg = Steigungsmaß)

die trotz des Aufwandes aufgetretenen Verdunstungsverluste (bzw. evtl. im System verbliebene irreversibel gebundene Anteile). Die Steigung der Kurven im Bereich zu- und abnehmender Konzentration ist ein Maß für die Ad- und Desorption der betrachteten Chemikalie am untersuchten Boden, weil bei der Dimensionierung der Säulen nennenswerte Dispersionseffekte ausgeschlossen werden können und daher ein annähernd senkrechter Anstieg (bzw. Abfall) der Konzentrationen nur durch Sorptionseffekte verhindert wird; je mehr dies der Fall ist, um so später wird die Sättigungskonzentration erreicht und um so flacher verläuft der Anstieg. Für die Desorptionsphase gilt Analoges. Daher sind aus Tangenten an die jeweiligen Kurven ermittelte Steigungsmaße in Abb. 26 aufgenommen und in Tab. 35 für weitere Perkolationsversuche zusammengestellt.

Tab. 35: Perkolationsversuche mit geschütteten Bodensäulen ( $\emptyset = 15$  cm), angegeben sind die Dotierungskonzentrationen in  $\mu\text{g/l}$  der wäßrigen Halogenkohlenwasserstofflösungen und als relative Maße für Sorptionsprozesse die Steigung der Ad- und Desorptionsphasen (s. Abb. 26 und Text).

Boden	Säulenlänge cm	TRI-CE			TETRA-CE			1.1.1-TCE		
		Dotierung	Steigung Ads.	Des.	Dotierung	Steigung Ads.	Des.	Dotierung	Steigung Ads.	Des.
Kalk- gley (8)	40	405	138	-169	395	110	- 98	295	79	- 78
	60	260	157	-169	220	118	-114	180	83	- 75
Moor- gley (9)	40	310	34	- 42	280	28	- 25	300	20	- 20
	60	280	21	- 42	250	30	- 29	270	21	- 19
Braun- erde (10)	40	500	98	-121	470	79	- 70	480	56	- 56
	60	450	112	-121	430	84	- 81	440	59	- 53

Aus den Steigungen wird deutlich, daß Sorptionseffekte umso größer sind, je höher der Humusgehalt der Böden ist. Eine eindeutige Differenzierung zwischen den Chemikalien läßt sich auf der Basis dieser Daten nicht mit der notwendigen Sicherheit vornehmen.

Als weiteres Perkolationsmodell wurden Großzylinder (2 m hoch,  $2\text{ m}^3$  Füllmenge) eingesetzt. Da eine Befüllung mit Referenzböden wegen der hohen Kosten nicht möglich war, wurde die Untersuchung mit einer vorhandenen Füllung der Rieselbraun-erde (3) durchgeführt. Hierzu liegen noch nicht alle Analysen vor.

Analog zu den Frankfurter Freilandversuchen wurde 22 Tage mit einer wäßrigen Lösung der drei Referenzchemikalien und anschließend mit Wasser täglich beregnet.

Bodenluft und Sickerwasser wurden in verschiedenen Tiefenniveaus beprobt. Dabei erreichten am 10. Tag in 15 cm Tiefe Trichlorethylen 37,5 % der (wesentlich später auftretenden) Maximalkonzentrationen, Tetrachlorethylen 10,0 % und 1.1.1-Tetrachlorethan 53,2 %. In 75 cm Tiefe traten maximal die folgenden auf denselben jeweiligen Maximalwert normierten Konzentrationen auf: Trichlorethylen 24,4 %, Tetrachlorethylen 10,8 % und 1.1.1-Tetrachlorethan 27,6 %. In diesen Untersuchungen zeigte sich also eine Differenzierung zwischen den Chemikalien, wobei Tetrachlorethylen erheblich weniger mobil war, als die beiden anderen sich etwa gleich verhaltenden Chemikalien.

### 8.4.3 Wechselwirkungen zwischen leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und Bodenorganismen

#### 8.4.3.1 Beeinflussung der Bodenatmung durch Chemikalienzusatz

Mit A-Horizonten der Böden 8 - 10 wurden Inkubationsversuche durchgeführt, in denen die Kurzzeitbodenatmung bei verschiedenen Chemikaliendotierungen gemessen wurde.

In einem Weckglas mit 25 ml 0,1 n KOH wurde ein grobmaschiger Beutel mit 20 g feldfrischer Feinerde eingehängt. Dabei verdunstete der überwiegende Anteil der Chemikalie aus der Bodenprobe; am Ende der Inkubation (24 h, 28 °C) wurden bei den niedriger dotierten Proben (25 - 200 µl Tetrachlorethylen) je nach Bodenfeuchte zwischen 2 und 5 % der dotierten Mengen in den Probenbeutel gemessen.

In Abb. 27 sind die Ergebnisse für den Ah Horizont des Kalkgley zusammengestellt. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Bodenatmung von Chemikaliengehalt und Bodenfeuchte; starke Feuchteschwankungen, wie sie für Auenböden typisch sind, können somit auch die Wirkung von Umweltchemikalien beeinflussen.

In Tab. 36 sind Messungen der Bodenatmung bei der niedrigsten einheitlich durchgeführten Dotierung für weitere Systeme Boden/Chemikalie zusammengestellt. Danach treten relativ einheitlich Reduktionen der Bodenatmung um maximal etwa ein Drittel auf, wobei die Wirkungen der drei untersuchten Chemikalien sich kaum unterscheiden.

Bedenkt man, daß hier bei Gehalten von  $10^4 - 10^5 \mu\text{g/kg}$  gearbeitet wurde und daß die Gehalte auch in belasteten Böden (Direktimmissionen ausgenommen)  $10^2 \mu\text{g/kg}$  kaum überschreiten, so sind die gemessenen Depressionen der Bodenatmung unbedeutend.

Tab. 36: Beeinflussung der Bodenatmung durch leichtflüchtige halogenorganische Verbindungen, Laborversuche mit 25 µl Chemikalie je 20 g Feuchterde

Boden/ Hori- zont	Bodenatmung unkontaminiert mg CO <sub>2</sub> /g · 24 h	Feuchte in % WK <sub>max</sub> n. Hartge	Chemikalie	Bodenatmung kontaminiert in % von Spalte 2
Kalkgley	1,17	60,4	Tri-CE	99,1
A <sub>h</sub>	1,17	60,4	1.1.1-TCE	96,8
Moorgley	1,01	100	Tetra-CE	78,9
H	1,25	100	Tri-CE	93,1
	1,01	100	Tri-CE	87,0
	1,25	100	1.1.1-TCE	93,7
	1,01	100	1.1.1-TCE	99,4
Braunerde	0,41	100	Tetra-CE	64,3
A <sub>h</sub>	0,71	88,8	Tetra-CE	66,1
	0,52	41,6	Tetra-CE	70,6
	0,62	50,0	Tri-CE	85,6
	0,79	57,7	Tri-CE	71,1
	0,62	50,0	1.1.1-TCE	70,9
	0,79	57,7	1.1.1-TCE	78,6

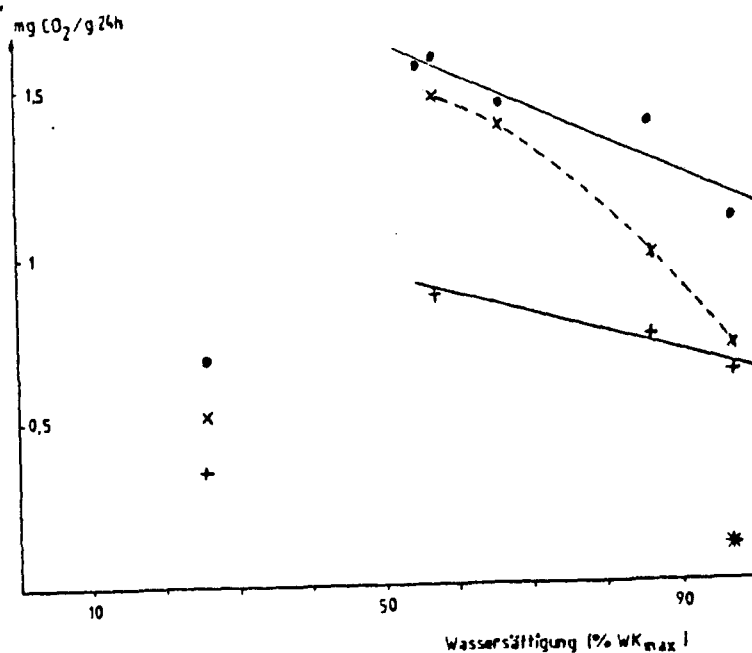


Abb. 27: Beeinträchtigung der Bodenatmung durch verschiedene Tetrachlorethylen-dotierungen in unterschiedlichen wassergesättigten Proben eines Kalk-gley-A<sub>h</sub>-Horizontes

• nicht dotiert  
 x Dotierung 25 µl, result. Konz. in Probe: ~ 80 µg/g Boden  
 + " 200 µl, " " " " : ~ 640 µg/g Boden  
 \* " 2000 µl, " " " " : ~ 3200 µg/g Boden

#### 8.4.3.2 Mortalität einer Collembolenart nach Chemikalienzusatz

Flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe werden verbreitet zum Begasen von Böden eingesetzt, um Bodenmakroorganismen (u.a. Nematoden) abzutöten. Hierzu werden mit Methylbromid und chlorierten bzw. bromierten Propanen und Propenen Substanzen verwendet, die chemisch eng mit den leichtflüchtigen Referenzchemikalien verwandt sind. Daher erschien es sinnvoll, deren Wirkung auf die Makrofauna in Böden und zwar auf Collembolen zu untersuchen.

Aus einem anderen Forschungsvorhaben standen Zuchten verschiedener Collembolenarten zur Verfügung. Als Testorganismus wurde *Folsomia candida* ausgewählt. In Rollrandgläsern (ca. 20 ml) wurden in je neun Parallelen etwa je dreißig Individuen mit ca. 3 ml angefeuchtetem "Boden" 24 h unterschiedlichen Tetrachlorethylen-dotierungen ausgesetzt. Als Boden wurden Seesand (geglüht, Merck) und Material des H-Horizontes des Moorgley eingesetzt. Nach Vorversuchen wurden im geeigneten Konzentrationsbereich mit fünf verschiedenen Dotierungsstufen 50 %-Mortalitäten bestimmt. LC<sub>50</sub>-Werte wurden nicht mehr ermittelt, da hierzu genauere Untersuchungen zur Phasenverteilung (fest-/gasförmig) notwendig gewesen wären.

Im Versuch mit Seesand wurde die statistisch abgesicherte 50 %-Mortalität durch

20 mg Tetrachlorethen je Gläschen hervorgerufen. Im Versuch mit H-Horizontproben lag die entsprechende Dotierung um ein Mehrfaches höher; vermutlich wirkt die Substanz über die Gasphase, und die Gasphasenkonzentration ist in diesem Versuch durch Adsorption an Humus im Vergleich zum Seesand stark herabgesetzt.

Die Versuche wurden mit diesem Ergebnis abgebrochen, da der resultierende Konzentrationsbereich - je nach Bezug g/l in der Gasphase bzw. g/kg in der Festphase - für nicht umweltrelevant erachtet wird, bzw. weil bei Auftreten derartiger Kontaminationen die Schädigung der Bodenbiologie sekundär ist.

#### 8.4.3.3 Abbau von 1.1.1-Trichlorethan im Boden

1.1.1-Trichlorethan wurde mit Oberbodenproben des Kalkgleys und Standardböden der Lufa Speyer inkubiert.

Wegen der Flüchtigkeit der Substanz wurde ein geschlossenes System (Glaskolben) gewählt. Einzelproben wurden nach bestimmten Zeiten (maximal 1/2 Jahr) durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels (Hexan) fixiert.

Anschließend wurden die Hexanextrakte mittels GC/MS auf Metaboliten und Gehalt an 1.1.1-Trichlorethan untersucht.

Eine signifikante Abnahme der Ausgangssubstanz konnte nicht festgestellt werden.

Wegen der seit Versuchsanfang vorhandenen Verunreinigungen des 1.1.1-Trichlorethan ist eine sichere Aussage über evtl. Metaboliten wie analog HKW nicht möglich. Die Entstehung von Vinylchlorid wurde nicht beobachtet; diese Verbindung war verschiedentlich als Metabolit vermutet worden.

Insgesamt ist die Aussagefähigkeit dieses Versuchs wegen experimenteller Parameter (Luftabschluß, relativ kleine Bodeneinwaage) fragwürdig. Ein Verfahren zur Untersuchung des Abbaus leichtflüchtiger Substanzen müßte mit mehr Aufwand gezielt entwickelt werden.

### 8.5 Zusammenfassende Diskussion

Die drei Referenzchemikalien sind als in Böden relativ mobil einzustufen; sowohl in Freilanduntersuchungen als auch in Perkolations- und Schüttelversuchen wurde dies bestätigt. In umweltrelevanten Konzentrationen wurden bei den angewandten Tests schädigende Wirkungen auf Bodenorganismen nicht beobachtet. Auf Abbauvorgänge in Böden fanden sich keine Hinweise, jedoch können Bodenkontaminationen mit diesen Substanzen durch Auswaschung und Verdunstung relativ schnell, d.h. innerhalb einiger Wochen, auf umwelttypische Konzentrationen reduziert werden.

Aus diesem Verhalten in Böden folgt, daß vorrangig die Mobilität dieser Verbindungen in Böden mit den diese beeinflussenden Größen betrachtet werden muß.

Die drei Substanzen sind als lipophile, mäßig wasserlösliche Substanzen aufzufassen. Für derartige Substanzen gilt, daß ihr Sorptionsverhalten in Böden weitgehend durch ihre Wechselwirkung mit organischen Substanzen des Bodens bestimmt wird, wobei sie um so mehr sorbiert werden, je geringer ihre Wasserlöslichkeit ist. In Tab. 37 sind zusammengefaßt wichtige Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Mobilität dargestellt.

Tab. 37: Synoptische Darstellung der Ergebnisse unterschiedlicher Untersuchungen zur Mobilität leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe in Böden; die einzelnen Parameter sind in den jeweiligen Kapiteln genauer erläutert; die relativen Konzentrationen der Freilandversuche Frankfurt und Berlin sind wegen unterschiedlicher Versuchsanlage nicht miteinander vergleichbar; die Lysimeterversuche wurden ähnlich den Freilandversuchen Frankfurt durchgeführt; für die Laborversuche gilt: je geringer die Steigung der Perkulationsversuche und je höher der Sorptionskoeffizient, umso niedriger die Mobilität

Versuch	Boden	Parameter	TriCE	Tetra	1.1.1	
Frei- land  Frank- furt	Kalkgley	$c_{10/15}$	55,2	78,3	53,4	Relative Konzentrationen in % der Maximalkonzentration im Oberboden
		$c_{20/60}$	61,0	86,0	64,9	
	Moorgley	$c_{10/15}$	30,5	29,9	33,7	$c_{10/15}$ Konzentration nach 10 d in 15 cm
		$c_{20/60}$	41,4	62,3	42,4	
	Braunerde	$c_{10/15}$	47,5	44,4	47,7	$c_{20/60}$ Konzentration nach 20 d in 60 cm
		$c_{20/60}$	-	-	-	
Frei- land	Rostbraunerde	$c_{max/75}$	6,92	0,71	16,6	$c_{max/75}$ Maximalkonzentration in 75 cm
Berlin	Parabraunerde	$c_{max/75}$	0,79	0,21	0,75	
Lysim. Berlin	Rieselbraunerde	$c_{10/15}$	37,5	10,0	53,2	
		$c_{max/75}$	24,4	10,8	27,6	
Perko- lation Frankf.	Kalkgley	Steigung	158	110	79	Steigung der Durchbruchskurve (gemittelt für Unterschiedl. Säulenlängen und für Ad- und Desorption)
	Moorgley		35	28	20	
	Braunerde		113	79	56	
Sorp- tion Berlin	Kalkgley	$K_{Ad/De}$	3,2	6,3	3,0	Linearer Sorptionkoeffizient nach Freundlich (gemittelt 0 - 40 cm)
	Moorgley		6,9	12,9	5,1	
	Braunerde		4,0	8,7	3,4	

Vergleicht man die Unterschiede zwischen den Böden, wird bei allen erhobenen Größen der Einfluß der organischen Substanz sehr deutlich: Stets ist im Boden mit den höchsten Humusgehalten (Moorgley, 53 %) die Mobilität am geringsten, bzw. die Sorption am größten. Weniger stark ausgeprägt, aber durchgängig ist der Unterschied zwischen Kalkgley (12 % Humus im Oberboden) und Braunerde (15 %).

Betrachtet man die Unterschiede zwischen den Chemikalien, so zeigen die in Berlin durchgeführten Versuche - Bestimmung der Sorptionskonstanten, Lysimeterversuche und Freilandversuche -, daß Tetrachlorethylen deutlich stärker sorbiert wird und weniger mobil in Böden ist, als die beiden anderen Substanzen, die sich recht ähnlich verhalten. Bei den in der Außenstelle Frankfurt-Langen vorgenommenen Untersuchungen - Freilandversuche an den dortigen Referenzböden und Perkulationsversuche - waren die Unterschiede weniger stark ausgeprägt, und zumindest in den Testparzellen war Tetrachlorethylen mobiler als Trichlorethylen und 1.1.1-Trichlorethan. Diese Widersprüche konnten bisher nicht aufgeklärt werden.

Bundesminister für Forschung und Technologie

Abschlußbericht Nr. 03 7276

Ermittlung des "Non-Effect-Levels" von  
Umweltchemikalien mit Hilfe eines  
Mikroorganismen tests

von

G. Brümmer

G. Welp

April 1983



## 9. ERMITTLUNG DES NON-EFFECT-LEVELS VON UMWELTCHEMIKALIEN MIT HILFE EINES MIKROORGANISMENTESTS

von G. Welp      und      G. Brümmer

### 9.1 Spezielle Ziele

Non-Effect-Level (NEL) und  $ED_{50}$ -Werte<sup>+</sup>) von Umweltchemikalien sollen für verschiedene Böden als mögliches Maß für deren Belastbarkeit mit Hilfe eines neu entwickelten Mikroorganismen-tests ermittelt werden. Dabei werden Oberbodenproben der 15 Standorte (Kap. 3) und 10 Chemikalien, davon 8 Referenzchemikalien (Tab. 1 und 38), verwendet, so daß bezüglich des Stoffbestandes der Böden und der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Chemikalien ein breites Spektrum zur Verfügung steht.

---

<sup>+</sup>) NEL und  $ED_{50}$ : Chemikalienkonzentrationen, die zu keiner (NEL) bzw. zu einer 50 %-igen ( $ED_{50}$ ) Hemmung der Mikroorganismenaktivität führen. Da oft ein langsamer, gleichmäßiger Abfall der Meßwerte ohne deutlichen Toxizitätsbeginn auftritt, wird ein Absinken der Mikroorganismenaktivität von 10 % gegenüber der Kontrolle für die Festlegung der NEL-Werte herangezogen.

## 9.2 Methode

Der verwendete Mikroorganismen-test beruht darauf, daß in wassergesättigten Bodenproben je nach Schadstoffkonzentration, Eigenschaften der Böden und der von beiden abhängigen Mikroorganismenaktivität bei konstanten Inkubationsbedingungen eine unterschiedlich starke Ausbildung reduzierender Bedingungen auftritt, die durch das Ausmaß der Reduktion von Fe(III)-Oxiden zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen quantitativ erfaßt werden kann.

Zur Durchführung des Tests wird eine Boden-Wasser-Suspension (20 g lufttrockener Boden, 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest.) mit steigenden Mengen einer Testchemikalie in verschließbare Gefäße gefüllt und zur Herstellung eines Gleichgewichts zwischen gelösten und von den Feststoffen des Bodens adsorbierten Chemikalien 48 h (bei ca 20 °C) geschüttelt (Überkopfschüttler). Nach einer Zugabe von 0,3 g Hefeextrakt (Fa. Merck) als Nährstoffquelle für die Mikroorganismen und Impfung der Suspension mit 50 µl eines mikroorganismenreichen Bodenextraktes werden die Proben unter Luftabschluß 5 Tage bei 20 °C inkubiert. Während dieser Zeit erfolgt ein dreimaliges kurzes Umschütteln der Proben. Vor dem anschließenden Abfiltrieren der Bodenlösung wird in jedes Gefäß KCL-Lösung (20 ml, 1 m KCL) gegeben, um neben gelösten auch sorbierte  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen zu erfassen. In den Filtraten erfolgt dann mittels AAS die Bestimmung der in Abhängigkeit von der Mikroorganismenaktivität gebildeten  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalte.

Das Ausmaß mikrobieller  $\text{Fe}^{2+}$ -Freisetzung kann bei Wiederholungsversuchen trotz standardisierter Versuchsbedingungen beträchtliche Unterschiede aufweisen. Bei Angabe der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalte in Prozent der Kontrolle (siehe z.B. die Dosis-Wirkungsbeziehungen in Abb. 28 und 30) ist die Schwankungsbreite der prozentual dargestellten Fe-Gehalte dagegen gering. Reproduzierbarkeitsmessungen mit einer Standardbodenprobe (Ap einer Parabraunerde aus der Umgebung von Kiel) und einer Modellsubstanz (LAS) ergaben bei 5 Wiederholungen für NEL- und  $\text{ED}_{50}$ -Werte Mittelwerte ( $\bar{x}$ ) und Standardabweichungen (s) von  $\bar{x} = 59,2$  mg LAS/kg (s = 2,2) bzw.  $\bar{x} = 135,4$  mg/kg (s = 7,0).

## 9.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Gesamtmenge einer Umweltchemikalie, die den Non-Effect-Level ergibt bzw. zu einer 50 %-igen Hemmung der mikrobiellen Fe-Freisetzung führt, kann in Abhängigkeit von der Toxizität der jeweiligen Verbindung und der Pufferkapazität der Böden in weiten Grenzen variieren. Tabelle 38 gibt für die bislang untersuchten Chemikalien und Böden einen Überblick über die Höhe der Non-Effect-Level und  $\text{ED}_{50}$ -Werte <sup>+)</sup> .

<sup>+)</sup> Die Untersuchungen sind aufgrund des späteren Beginns dieses Forschungsvorhabens noch nicht abgeschlossen. Die Darstellung und Auswertung der vollständigen Ergebnisse erfolgt später.

Die in Tabelle 38 aufgeführten Chemikalien sind nach der Höhe des NEL-Wertes angeordnet. Infolge der mit den sehr unterschiedlichen Puffereigenschaften der Böden einhergehenden großen Schwankungsbreite der NEL-Werte gibt die vorgenommene Reihung nur eine generelle Tendenz über die Wirkung der Testchemikalien auf die Mikroorganismenaktivität an, die bei Betrachtung der Wirkung in einzelnen Böden jedoch beträchtliche Abweichungen aufweisen kann.

Bei  $\text{Hg}^{2+}$  (als  $\text{HgCl}_2$ ) liegt der NEL-Wert bei 4 von 12 Böden unter 0,5 mg/kg. Die Toxizität des  $\text{Hg}^{2+}$  ist damit als wesentlich höher einzustufen als die der anderen Testchemikalien. Abb. 28 zeigt die Wirkung steigender  $\text{Hg}^{2+}$ -Gaben auf die mikrobielle Aktivität von Bodenproben. Während beim Moorgley erst bei 125 mg  $\text{Hg}^{2+}$ /kg eine 10 %-ige Reduktion der Meßwerte erreicht wird tritt der gleiche Effekt beim Pseudogley bereits bei einem Zusatz von 0,125 mg/kg auf. Die NEL-Werte für Hg umfassen damit einen Bereich von drei Zehnerpotenzen bei den untersuchten Böden. Wie Abb. 29 verdeutlicht, weisen NEL- und  $\text{ED}_{50}$ -Werte für  $\text{Hg}^{2+}$  deutliche

Tab. 38: Mikrobielle NEL- und  $\text{ED}_{50}$ -Werte von Hg, PCP, Cd, 2,4,5-T, LAS, 2,4-D, Picloram, Trichlorethen, DDT und HCB für verschiedene Böden (A-Horizonte)

Chemikalie	Non-Effect-Level		$\text{ED}_{50}$ -Wert		Zahl der untersuchten Böden
	von	bis	von	bis	
	(mg/kg)		(mg/kg)		
Hg	0,125	125	2	300	12
PCP	1	90	60	3000	14
Cd	10	100	85	1200	13
2,4,5-T	10	700	60	3500	19
LAS	17	250	45	6000	14
2,4-D	38	(525)	100	(760)	10
Picloram	125	500	480	1300	4
Trichlorethen	90	(730)	235	(1600)	11
DDT	(> 4000)				3
HCB	(> 8000)				2

positive Beziehungen zum Gehalt der Böden an organischer Substanz auf.

Von den organischen Chemikalien besitzt PCP (als Na-Salz) die stärkste biozide Wirkung (NEL-Werte: 1 - 90 mg/kg).

Bei Cd ist dem humusarmen, sauren, sandigen Braunerde-Gley-Ap (6) der niedrigste NEL-Wert zuzuordnen (10 mg/kg), dem schwach alkalischen, humusreichen, mergeligen Kalkgley-Ah (8) die größte Pufferkapazität (NEL-Wert: 100 mg/kg). Die Wirkung von

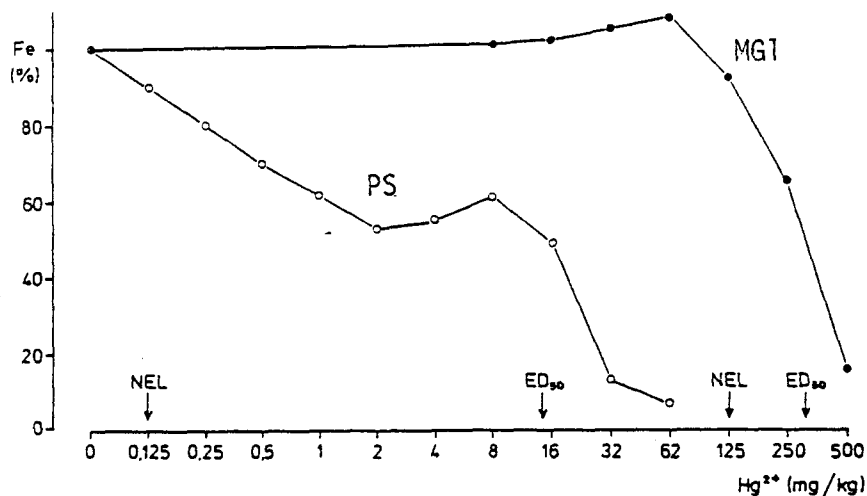
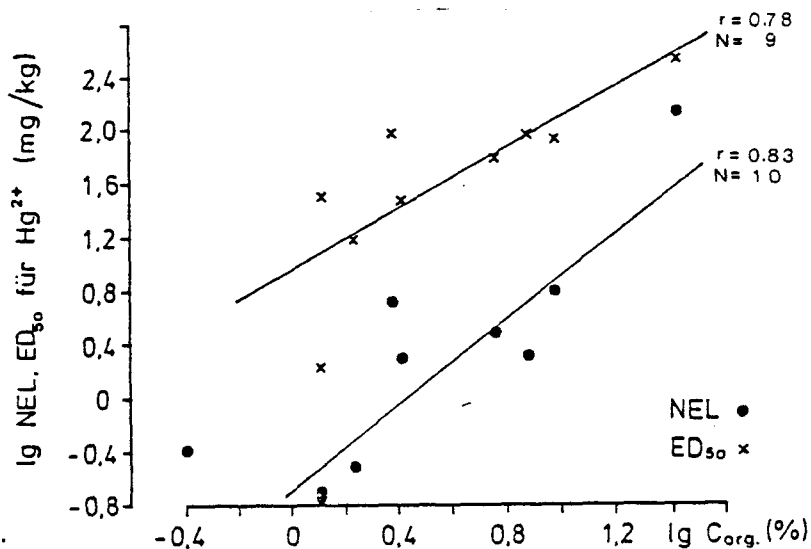


Abb. 28: Fe-Gehalte der Bodenlösungen nach fünftägiger anaerober Inkubation in Abhängigkeit vom Hg-Gehalt von Bodenproben aus den A-Horizonten eines Moorgleys und eines Pseudogleys (Fe<sup>2+</sup>-Gehalte in % des Gehaltes der Kontrolle)



Eine über alle Chemikalien gemittelte Reihung der Böden nach ihrem Non-Effect-Level ergibt folgende Abstufung im Pufferungsvermögen der untersuchten Böden:

Ro (2) = MG1 (9) > KG1 (8) > PgG1 (7) > Pe (13) > RiBe (3) >  
Pb (1) > Re (11) = Ri (12) > Pb (14) > PaG1 (4) > BeG1 (6) =  
Pg (5)

Diese Reihenfolge kann sich bei einzelnen Chemikalien erheblich verschieben, da die verschiedenen Testsubstanzen aufgrund ihrer differierenden physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B.: kationisch, anionisch, nichtionisch) unterschiedlich mit den Bodenaustauschern in Wechselwirkung treten. Extremwerte sind charakteristisch für sehr humusreiche Böden (Rostbraunerde, Moorgley, Kalkgley) mit den durchweg höchsten NEL-Werten bzw. für mäßig humose, mäßig bis stark saure Böden mit den niedrigsten NEL-Werten. Dem Humusgehalt der Böden sowie teilweise der Bodenreaktion (je nach Testchemikalie in unterschiedlicher Weise) kommt damit bei der Abschätzung der Pufferkapazität eine bedeutende Rolle zu.

Die Wirksamkeit von Umweltchemikalien wird über das reine Pufferungsvermögen der Böden hinaus durch weitere Faktoren beeinflusst. Der Non-Effect-Level von Cd wird durch eine Zugabe des antagonistisch wirkenden Zn sowie durch eine Verbesserung des Nährstoffzustandes erhöht (Tab. 39). Dagegen senkt eine Schwermetall-Vorbehandlung (50 ppm Cr, 5 ppm Se, je 1 ppm Cd und Hg) den Non-Effect-Level von LAS (Abb. 30) und anderen Testchemikalien z.T. deutlich.

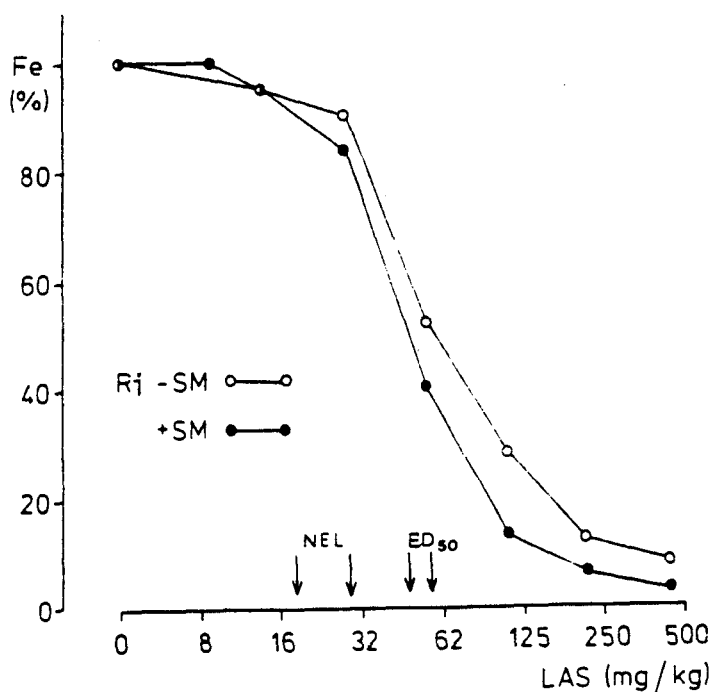


Abb. 30: Fe<sup>2+</sup>-Gehalte der Bodenlösungen nach fünftägiger anaerober Inkubation in Abhängigkeit vom LAS-Gehalt von Bodenproben aus dem A-Horizont eines Rigosols ohne (-SM) und mit (+SM) Schwermetallzugabe (Fe<sup>2+</sup>-Gehalte in % des Gehaltes der Kontrolle)

Tab. 39: Mikrobieller Non-Effect-Level von Cd für den Ap einer Parabraunerde (bei Kiel) in Abhängigkeit vom Angebot an Zn und Makronährstoffen

Zugabe	Cd	Cd + NPK	Cd + Zn	Cd + NPK + Zn
NEL-Wert für Cd (mg/kg)	40	62	80	125

Tab. 40: Mikrobielle NEL- und ED<sub>50</sub>-Werte (mg/kg) verschiedener Chemikalien und Böden (A-Horizonte);  
<sup>†</sup> SM: mit/ohne Vorbelastung durch Schwermetalle; <sup>‡</sup> Pi: mit/ohne Vorbelastung durch Picloram

Proben	2, 4, 5 - T				LAS		Hg		Cd		PCP		Picloram		2,4-D		Trichlorethen	
	NEL	ED <sub>50</sub>	NEL	ED <sub>50</sub>	NEL	ED <sub>50</sub>	NEL	ED <sub>50</sub>	NEL	ED <sub>50</sub>	NEL	ED <sub>50</sub>	NEL	ED <sub>50</sub>	NEL	ED <sub>50</sub>	NEL	ED <sub>50</sub>
Rigosol (12)	-SM +SM	40 25	280 185	25 17	52 45	0,4 1	3-4	25 13	190 85	1 6	500 1300	1300	55 200	(130)	(250)			
Parabraunerde (14)	-SM +SM	40 20	90 65	32 25	125 87			23 18	137 128	2 1.3	8 6.5		70 55	125 100	105	235		
Rendzina (11)	-SM +SM	35 30	210 200	75 90	175 190			31 32	430 490	3.2 25			155 500	300	600			
Pelosol (13)	-SM +SM	125 120	450 450	125 120	175 180	0,15 0,6	1 3	62 48	300 370	4 4.5	45 40	125 > 2000		170	440			
Pseudogley (5)	-Pi +Pi	11 16	58 62	35	70	0,125	15						55	200	145	440		
Braunerde-Gley (6)	-Pi +Pi	9 21	61 68			0,125	32	10	84	4	6	140	480	38	130	120	365	
Pseudogley-Gley (7)		150	350	80	165			44	600	6	40		(525)	(760)	210	440		
Braunerde (10)						2	90											
Kalkgley (8)		62	630	200	400	3	62	100	1200	27	280				480	850		
Moorgley (9)		108	180	220	355	125	310	32	550	16	208	250	500	75	155	730	1600	
Paternia-Gley (4)		16	60	190	345	5	90	82	300	4	32		65	210				
Rostbraunerde (2)		720	3500	250	6000	6	80			90	2000							
Parabraunerde (1)		40	165							4	24		45	500	175	335		
Riesel-Braunerde (3)		28	60			2	30			2	50				90	610		

#### 9.4 Schlußfolgerungen

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß eine Wirkung der Chemikalien auf die Mikroorganismenaktivität je nach Stoffbestand der Böden und Toxizität der Verbindungen bei sehr unterschiedlichen Gesamtgehalten an Chemikalien einsetzt. Bei sehr schwer wasserlöslichen Verbindungen wie HCB und DDT ist dabei - unabhängig von der Gesamtdosis - keine Veränderung der mikrobiellen Aktivität meßbar. Diese Ergebnisse weisen die Gehalte an gelösten (und in die Lösungsphase überführbaren) Chemikalien als die für Mikroorganismen (wie auch für höhere Pflanzen) wirksame und damit für viele ökotoxikologische Fragen relevante Fraktion aus.

Weiterhin wird die Wirksamkeit von Umweltchemikalien in Böden durch die insgesamt

in der Bodenlösung vorliegenden Substanzen beeinflusst. Ionenkonkurrenzen, antagonistische Nähr-/Schadstoffwirkungen, aber auch synergistische (additive bis multiplikative) Effekte verschiedener Schadstoffe können hierbei für die Aufnahme und die physiologische Wirkung in Mikroorganismen (und höheren Pflanzen) von beträchtlicher Bedeutung sein. Schadstoffwirkungen können dabei offensichtlich z.T. durch eine gute Nährstoffversorgung der Böden kompensiert werden. Auf diesem Gebiet sind bisher nur geringe Kenntnisse vorhanden. Da die grundsätzlichen Aufnahme- und Wirkungsmechanismen bei Mikroorganismen und höheren Pflanzen ähnlich sind, ist die hier gemessene kurzfristige Beeinflussung der mikrobiellen Aktivität, die Adaptationsmechanismen bewußt ausschließt, am ehesten mit einer möglichen Wirkung auf höhere Pflanzen vergleichbar. Ein wenig aufwendiger Mikroorganismen-test bietet dabei gegenüber Vegetationsversuchen mit höheren Pflanzen bei der Ermittlung der NEL- und ED<sub>50</sub>-Werte für verschiedene Chemikalien und Böden sowie der zum Teil sehr komplexen Wirkungsbeziehungen unterschiedlicher Nähr- und Schadstoffkombinationen beträchtliche Vorteile.

Literatur: Beck (1978), Chang und Broadbent (1981), Domsch (1963), Greaves und Malkomes (1980), Greaves u.a. (1980), Herms und Brümmer (1980), Horak (1982), Schmid und Pestemer (1980), Stadelmann u.a. (1982).

## 10. TESTVORSCHLÄGE UND STUFENPLAN IHRES EINSATZES

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Adsorption/Desorptionsversuche eine erste Prognose möglicher Bindung und Bewegung von Chemikalien in Böden gestatten. Parallel dazu ist die Wirkung auf Organismen zu ermitteln und von organischen Chemikalien die Persistenz in einfachen Brutversuchen unter Laborbedingungen. Auf weitergehende Tests und letztlich die Prüfung im Feldversuch kann unter bestimmten Bedingungen, die dem folgenden Stufenplan zu entnehmen sind, u.U. verzichtet werden:

Stufenplan des Einsatzes von Testmethoden

-<sup>+)Prüfung nicht erforderlich</sup>

Stufe	Methode	Verhalten							
1	Ad/Desorption	immobil		immobil		mobil		mobil	
	Abbau	schnell		langsam		schnell		langsam	
	Wirkung auf Organismen	stark	schwach	stark	schwach	stark	schwach	stark	schwach
2	Perkolation	-	-	-	-	sehr mobil	-	sehr mobil	wenig mobil
3	Feldversuche oder bepflanzen Großsäulen	-	-	nötig	-	nötig	-	nötig	-

### 10.1 Adsorptionstest

Ziel: Vorhersage des Adsorptionsverhaltens einer Chemikalie in Böden

Prinzip: Ermittlung der Adsorptionskonstanten nach Freundlich einer anorganischen bzw.



$^{14}\text{C}$ -markierten, organischen Chemikalie mit Bodenproben in wässriger Suspension.

Methodik: 1 - 10 g lufttrockene Feinerde von 4 Testböden werden in Wiederholung mit wässriger Chemikalienlösung im Verhältnis 1 : 5 (wenn  $> 5 \text{ mg/l}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  löslich), 1 : 50 (wenn  $5 - 1 \text{ mg/l}$  löslich) bzw. 1 : 500 (wenn  $< 1 \text{ mg/l}$  löslich) bei  $20 - 25^\circ\text{C}$  in einem Glasgefäß 16 Std. über Kopf geschüttelt, 10 min bei 3000 Upm zentrifugiert, ein Aliquot des klaren Überstandes entnommen und dessen  $^{14}\text{C}$ -Konzentration bestimmt (bei trübem Überstand sind diesem 2 Tropfen konzentrierte  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ohne Aufwirbeln des Niederschlages beizumischen; bei weiterem Boden : Lösungs-Verhältnis als 1 : 5 oder flüchtigen Substanzen (s.u.) besser höhertourig zentrifugieren) und die Zentrifugation ist zu wiederholen. Die Schüttellösungen enthalten die Chemikalie in einer Konzentration von 0, 0.04, 0.2, 1 und 5 mg/l aqua dest. (Löslichkeit  $> 5 \text{ mg/l}$ ), bzw. 0, 0.004, 0.02, 0.1 und 0.5 mg/l (Löslichkeit 1 - 5 mg/l) bzw. 0, 0.0004, 0.002, 0.01 und 0.05 mg/l (Löslichkeit  $< 1 \text{ mg/l}$ ).

Der Test leichtflüchtiger Substanzen erfolgt in 70 ml-Duranzentrifugenbechern mit Schliffstopfen und PTFE-Dichtung: 12 g Feinerde werden mit 60 ml wässriger Chemikalienlösung versetzt (so daß ein Luftvolumen von ca. 5 ml verbleibt) und wie oben weiter behandelt.

Auswertung: Darstellung der Sorption als Adsorptionsisotherme nach Freundlich, der die Gleichung

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n \quad \text{bzw.} \quad \log \frac{x}{m} = \log k + n \cdot \log c$$

zugrunde liegt (  $x$  = sorb. Chemikalie in  $\mu\text{g}$ ,  $m$  = sorbierender Boden in g,  $c$  = Gleichgewichtskonzentration der Lösung in  $\mu\text{g/ml}$ ; Konstante  $k$  beschreibt die sorbierte Menge bei  $c = 1$ ,  $n$  die Steigung der Isotherme (s. Abb. 1 ) ).

Deutung: Hohe Werte für  $k$  ( $> 5$  bei 1 : 5 ) und  $n$  (  $> 0,9$  ) bedeuten hohe Adsorption, niedrige Werte für  $k$  ( $< 1$  bei 1 : 5 ) und  $n$  (  $< 0,7$  ) der Chemikalie, geringe Werte entsprechend niedrige; Ausbildung der (logarithmierten) Adsorptionsisotherme (als Gerade) läßt eine Form der Adsorption vermuten, Ausbildung als Kurve mehrere (dann ggf. Auswertung als Langmuirisotherme).

Begründung: Die Verwendung elektrolytfreier Schüttellösung bei einem Boden: Lösungsverhältnis von 1 : 5 gewährleistet noch relativ naturnahe Bedingungen; ein engeres Verhältnis würde bei manchen Chemikalien die Zeit der Gleichgewichtseinstellung verlängern und damit Störungen durch Mikroorganismen ermöglichen; zugesetzte Elektrolyte würden um Austauschpositionen konkurrieren; Schwierigkeiten beim Trennen von Boden und Gleichgewichtslösungen lassen sich durch Elektrolytzusatz nach Gleichgewichtseinstellung und Teiltrennung vermeiden.

## 10.2 Desorptionstest

Nach Gleichgewichtseinstellung beim Adsorptionstest werden 60 % der (klaren) Gleichgewichtslösung abgehebert und durch dest. Wasser ersetzt. Zusatz von dest. Wasser, Trennung und Analyse der Gleichgewichtslösung werden 2 x entsprechend 10.1 durchgeführt und die Ergebnisse als Desorptionsisothermen entsprechend 10.1 dargestellt.

Große Abstände zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen bedeuten feste, wenig reversible Bindung und lassen entsprechend geringe Remobilisierung einer sorbierten Chemikalie bei Verdünnung der Bodenlösung (z.B. durch Niederschlag) erwarten. Geringer Abstand bedeutet entsprechend große Reversibilität der Adsorption und bei gleichzeitig niedrigen k- und n-Werten leichte Mobilisierbarkeit.

## 10.3 Abbautest

Ziel: Vorhersage von Zersetzbarkeit und Abbauintensität einer organischen Chemikalie in Böden.

Prinzip: Ermittlung des Abbaues einer  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in Bodenproben mittels Brutversuch unter standardisierten Laborbedingungen und Ableiten der Halbwertszeit.

Methodik: Feldfrische Bodenproben (ersatzweise lufttrockene Proben 2 Wochen vor Versuchsbeginn bis Wasserkapazität anfeuchten) mit 100 g trock. Feinerde werden bis Wasserkapazität (Wassergehalt bei pF 1.8, ersatzweise 60 % des Wassergehaltes, den Parallelproben nach Wassersättigung und Abtropfen auf grobporigem Papierfilter aufweisen) mit dest. Wasser und 0.66 mg der  $^{14}\text{C}$ - (möglichst ring-)markierten Chemikalie (entspricht ca. 2 g/m<sup>2</sup> Boden) versetzt, homogenisiert, in einem ca. 450 ml-Glasgefäß mit 30 cm<sup>2</sup> Grundfläche ca. 4 cm hoch eingefüllt und in Parallelen 1 Woche sowie 2 Wochen bei 25°C bebrütet. Das freigesetzte CO<sub>2</sub> wird mit Hilfe eines Luftstromes (Preßluftflasche oder Schlauchpumpe) in NaOH-Lösung geleitet und deren  $^{14}\text{C}$ -Konzentration gemessen.

Gleichzeitiges Messen der freigesetzten CO<sub>2</sub>-Menge mittels Säuretitration erfaßt (nach Abzug des  $^{14}\text{C}$ -markierten CO<sub>2</sub>) die Bodenatmung; ein Vergleich mit der Bodenatmung einer Parallelprobe ohne Chemikalienzusatz läßt den Einfluß der Chemikalie auf die Bodenatmung erkennen.

Sinnvolle Ergänzungen können die Analyse der Zersetzbarkeit bei 5 °C und unter anaeroben Bedingungen sein. In letzterem Fall wird die Bodenprobe wassergesättigt sowie mit dest. Wasser 2 mm überstaut.

Auswertung: Angegeben wird das nach 7 und 14 Tagen Wiedergefundene in % des Applizierten. Daraus wird (unter Annahme konstanten Abbaues) die vermutete Zeit hälftigen Abbaues in Wochen abgeleitet.

Deutung: Halbwertszeiten unter 4 Wochen sind als geringe, solche über 25 Wochen als hohe Persistenz anzusehen.

Fehlermöglichkeiten: Methode ist ungeeignet für leicht flüchtige organische Substanzen, für die bisher keine befriedigende Methode entwickelt werden konnte.

#### 10.4 Perkolationstest

Mit dem Perkolationstest soll die Verlagerbarkeit einer Chemikalie im Boden ermittelt werden. Hierzu werden Bodensäulen (20 cm lang, 5 cm Ø) in natürlicher Lagerung entnommen, in einem Wasserbad von unten mit dest. Wasser gesättigt und von oben mit der in möglichst wenig Wasser gelösten Chemikalie (in einer 2 g/m<sup>2</sup> entsprechenden Menge) bzw. im Parallelansatz mit THO-markiertem Wasser versetzt. Anschließend wird im Zustand der Wassersättigung mit dest. Wasser in einer Menge perkoliert, die dem Porenvolumen der Säule entspricht (Ermittlung durch Wägung der Säule vor und nach Wassersättigung sowie Addition der an Parallelproben ermittelten Feldfeuchte); die Perkolate werden portionsweise (jeweils 3 ml) aufgefangen und analysiert. Aus den Ergebnissen wird erstens der Quotient der Durchtrittsmaxima von Chemikalie und Tritium (= rf-Wert) als Maß für die Beweglichkeit im Vergleich zu Wasser abgeleitet und zweitens die bis zum Durchtrittsmaximum ausgewaschene Menge der Chemikalie in % des Applizierten (wobei 50 % vollständige Auswaschung mithin fehlende Bindung erwarten ließe).

#### 10.5 Wirkungsversuche auf Organismen

Ein für die Prognose möglicher Pflanzenschädigungen aus Boden-Kenndaten geeignetes Verfahren läßt sich nur entwickeln, wenn in den Eichreihen die je Flächen- und Zeiteinheit aus der Phase "Boden" in die Phase "Pflanze" transferierten Mengen der fraglichen Substanz ermittelt wurden (was üblicherweise durch Konzentrationsmessungen an Aliquoten und Multiplikation mit diesen, also nach "mg/kg Pflanze x kg Pflanze/m<sup>2</sup> · t = mg/m<sup>2</sup> · t" geschieht, weshalb diese Mengen oft als sekundäre Größen angesehen werden). Die oft verwandten "Transferzahlen" (mg/kg Pflanze: mg/kg Boden) sind logisch unzulässig (da kg Pflanze und kg Boden inkompatible Größen sind) und führen zu falschen Schlüssen, wenn zu vergleichende Standorte sich in Wuchsbedingungen (mithin in kg Pflanze/m<sup>2</sup> · t) und/oder Wurzelräumen (also in kg Boden/m<sup>2</sup>) unterscheiden. Aber auch die Aufnahmen (mg/m<sup>2</sup> · t) können ungeeignete Kriterien sein, wenn nämlich die Pflanzen so geschädigt wurden, daß die Entzüge nicht mehr eine stetige Funktion der Kontamination sind und/oder das schädigende Agens nicht von den (analysierten) Pflanzen(teilen) aufgenommen wurde. Dazu ist die Biomasseproduktion (der Ertrag kg/m<sup>2</sup> · t) das bessere, wenngleich auch durch Nebenfaktoren beeinflusste, Kriterium. Die aus Aufnahmen: Produktion abgeleiteten Konzentrationen (mg/m<sup>2</sup> · t : kg/m<sup>2</sup> · t = mg/kg) sind jedoch immer nur physiologisch, nicht ökologisch zu interpretieren.

Für eine sehr einfache, vor allem wenige Zeit beanspruchende und gleichzeitig sicher reproduzierbare Ergebnisse ermöglichende Methode halten wir die in Kap. 9 dargestellte Bestimmung des Non-Effect-Levels gegenüber Bodenmikroorganismen. Infolge sehr ähnlicher Standortansprüche vieler Kulturpflanzen und Mikroorganismenpopulationen würde diese Methode mögliche Schädigungen von Kulturpflanzen vorhersehen lassen (während Mikroorganismenpopulationen infolge raschen Generationswechsels anpassungsfähiger sind, sodaß deren potentielle Schädigung besser durch Langzeitversuche zu ergründen wäre). Da diesbezügliche Untersuchungen nicht abgeschlossen sind, können Methodenvorschlag und Grenzzahlen nicht gegeben werden.

Für eine sehr einfache, vor allem wenige Zeit beanspruchende und gleichzeitig reproduzierbare Ergebnisse liefernde Methode halten wir die in Kap. 9 dargestellte Bestimmung der Non-Effect-Level und ED<sub>50</sub>-Werte von Chemikalien für Bodenmikroorganismen in verschiedenen Böden. Da Kulturpflanzen ähnliche Standardansprüche aufweisen wie Bodenbakterien, lassen sich mit Hilfe dieses einfachen Mikroorganismen-tests mögliche Schädigungen von Kulturpflanzen durch Chemikalien z.T. vorhersehen.

Bei dem auf S. 79 beschriebenen Methodenvorschlag wurde deshalb auch eine relativ kurze Inkubationszeit (5 Tage) gewählt, um eine infolge raschen Generationswechsels mögliche Adaptation der Mikroorganismen, die bei höheren Pflanzen nicht bzw. sehr viel langsamer stattfindet, weitgehend auszuschließen. Zur Kennzeichnung des Anpassungsvermögens der Bodenmikroorganismen an die Wirkung einer Chemikalie sind zusätzliche Tests mit längeren Inkubationszeiten erforderlich. Die Angabe von Grenzwerten für die Wirkung von Chemikalien auf Mikroorganismen nach dem beschriebenen Testverfahren ist mit Schwierigkeiten verbunden, weil die gemessene Wirkung die Resultierende aus der Toxizität der jeweiligen Chemikalie, der Pufferkapazität des jeweiligen Bodens und der An- oder Abwesenheit synergistisch oder antagonistisch wirkender Substanzen darstellt. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen (die Untersuchungen zu diesem Thema sind noch nicht abgeschlossen) können für Böden geringer Pufferkapazität Chemikalien mit NEL-Werten von 10 mg/kg Boden als sehr toxisch, von 11 - 50 mg/kg als stark toxisch, von 51 - 100 mg/kg als mäßig toxisch und von 100 mg/kg als wenig toxisch bezeichnet werden.

#### 10.6 Feldversuche bzw. Großsäulenversuche

Bei Feldversuchen sollte die Chemikalie in wäßriger Lösung (bzw. Suspension) gleichmäßig auf mindestens 2 x 2 m großen, ebenen Parzellen mit (kurz zuvor gemähtem) Weidelgras ausgebracht und mit wenig Kunstregen eingewaschen werden. Einen Tag, eine Woche, einen und 4 Monate nach Applikation sind aus den inneren 1,5 x 1,5 m Bohrstockproben (mindestens 6 Parallelproben zu einer Mischprobe vereinen, Bohrlöcher wieder verfüllen) aus 0 - 5, 5 - 10, 10 - 20, 20 - 40, 40 - 70 und 70 - 100 cm Tiefe zu entnehmen und deren Chemikaliengehalt zu bestimmen. Gleichzeitig ist für die Versuchszeit die Wasserbewegung im Boden auf geeignete Weise zu rekonstruieren. Aus den Ergebnissen wird der  $r_f$ -Wert, bei organischen Chemikalien außerdem die Halbwertszeit des Abbaues abgeleitet.

Anstelle der Feldversuche können Großsäulenversuche unter Laborbedingungen durchgeführt werden. Hierzu sind in ihrem Gefüge ungestörte und mit Weidelgras bewachsene Bodenmonolithe mit 1 m Länge und einem Durchmesser von mindestens 25 cm zu verwenden. Großsäulenversuche ermöglichen eine Standardisierung der Witterungsbedingungen und erleichtern damit die Deutung der Ergebnisse. Sie gestatten dabei eine Prüfung unter Bedingungen, die denen des Freilandes sehr nahe kommen.

### 11. VORSCHLÄGE FÜR TESTBODENPROBEN UND DEREN AUSWAHL

Testbodenproben sollen zur Durchführung von Sorptions-, Perkolations-, Abbau- und Wirkungsversuchen dienen. Ihre Auswahl ist so zu treffen, daß die Ergebnisse eine Voraussage des Verhaltens einer Chemikalie in möglichst vielen Böden Deutschlands im Hinblick auf eine Veränderung von Bodeneigenschaften, Wirkung auf Pflanzenwuchs und Bodenleben sowie mögliche Grundwasserkontamination gestatten.

Seitens der OECD wurden kürzlich die folgenden Testbodenproben für Adsorptions/Desorptionsversuche vorgeschlagen (OECD guideline 106 for testing of chemicals, Mai 1981):

1. Spodosol-Ah mit pH ( $H_2O$ ) 4,5 - 5,5, 5 % Ton, 0,6 - 3 % org. S.
2. Alfisol-Ah mit pH ( $H_2O$ ) 5,6 - 6-5, 14 - 25 % Ton, 0,6 - 2,3 % org. C.
3. Entisol-Ah mit pH ( $H_2O$ ) 7,1 - 8,0, 1 - 10 %  $CaCO_3$ , 11 - 25 % Ton, 0,6 - 2,3 % C.

Unseres Erachtens sind mittels der vorgeschlagenen Proben die oben genannten Voraussagen nur sehr eingeschränkt möglich. Die Proben unterscheiden sich zu wenig im Humusgehalt, als das daraus Aussagen über die Wirkung des Humus auf Bindung

oder Bewegung gemacht werden könnten. Da humusfreie Proben nicht vorgesehen sind, wird eine eindeutige Aussage über den Einfluß des Tones trotz variierter Tongehalte nicht möglich sein. Das ist aber erforderlich, um auch eine Voraussage über das Verhalten in humusarmen Unterböden vor allem im Hinblick auf eine mögliche Grundwasserkontamination zu gestatten. Schließlich sind engere Variationsgrenzen der Eigenschaften zwecks Vergleichbarkeit von Tests verschiedener Chemikalien nötig und auch möglich, da die genannten Eigenschaften in dafür charakteristischen Bodenhorizonten auch wenig schwanken.

Aufgrund unserer in den Kapiteln 5 - 8 dargestellten Erfahrungen sehen wir 4 Bodenproben als untere, noch gerade zu verantwortende Grenze an und schlagen die folgenden Testbodenproben für Adsorptions/Desorptions-, Perkolations-, Wirkungs- und auch Abbauversuche vor:

1. Phaeozem,- Chernozem- oder Calcaric Fluvisol-Ap (bzw. Schwarzerde- oder Kalkmarsch-Ap) mit 3,5 - 4,2 % org. S., 0,5 - 1,5 %  $\text{CaCO}_3$ , 13 - 17 % Ton und pH ( $\text{CaCl}_2$ ) 7,2 - 7,5.
2. Dystric Cambisol-Ap (bzw. Rostbraunerde- bzw. podsol. Braunerde-Ap) mit 1,3 - 1,8 % org. S., ohne Kalk, 6 - 10 % Ton und pH ( $\text{CaCl}_2$ ) 5,5 - 6,0.
3. Podsol-Aeh mit 7 - 9 % org. S., < 2 % Ton und pH < 3,5.
4. Dystric Regosol-B oder Dystric Gleysol-G (bzw. Pelosol-P oder Knickmarsch-G) mit < 0,2 % org. S., 50 - 60 % Ton, pH 4 - 5.

Tests mit diesen Proben ermöglicht (aufgrund der von uns korrelationsstatistisch erfaßten Zusammenhänge) die Zuordnung einer Chemikalie zu einem bestimmten Wirkungstyp, dessen Verhalten in verschiedenen Böden Deutschlands (unter Berücksichtigung weiterer Standortfaktoren wie Klima und Grundwasserstand) näherungsweise vorausgesagt werden kann. Die vorgeschlagenen Proben beinhalten nämlich die notwendige Variationsbreite von Humusgehalt, Tongehalt und pH als diejenigen Faktoren, von denen Sorptions- und Verlagerungsverhalten direkt und indirekt wesentlich abhängen. Insbesondere muß eine humusarme Unterbodenprobe einbezogen werden, um Ton- und Humuseinfluß scharf voneinander trennen, um z.B. auch Aussagen über eine mögliche Grundwasserkontamination machen zu können. Das gilt besonders für Abbauversuche, da manche organischen Chemikalien nicht abgebaut werden, wenn den Mikroorganismen keine anderen Kohlenstoffquellen zur Verfügung stehen.

Der Vorschlag der 4 Bodenproben gilt zunächst für Adsorptions/Desorptionsversuche. Für Abbau- und Wirkungsversuche die gleichen Proben zu nehmen ist nicht zwingend aber zweckmäßig, um die Zahl der eingesetzten Proben und den Aufwand ihrer Charakterisierung niedrig zu halten. Die vorgeschlagenen Proben mit vor allem sehr unterschiedlichen pH-Werten, Humusarten und Humusgehalten gewährleisten nämlich ein weites Spektrum einbezogener Mikroorganismengruppen. Zusätzliche Abbauversuche

unter anaeroben Bedingungen sowie bei 5° C halten wir nur mit einer Probe erforderlich und schlagen dafür den Dystric Cambisol-Ap (Probe 2) vor. Auch für ggf. notwendig werdende Perkulationsversuche halten wir die vorgeschlagenen Proben für zweckmäßig.

Testern können entweder Testbodenproben aus einer Bodenbank oder Richtlinien zur Verfügung gestellt werden, nach denen sie selbst Proben auswählen. Wir halten ersteres für günstiger, weil dann eine Vergleichbarkeit verschiedener Testergebnisse eher zu gewährleisten wäre. Gruppenmitglieder wären auch bereit, eine Bodenbank aufzubauen und zu verwalten (bzw. um feldfrische Bodenproben für Abbau-tests zur Verfügung zu stellen).

Für den zweiten Weg, die Probengewinnung seitens der Tester, hat die OECD Richtlinien vorgeschlagen (OECD test guideline C 105/79/Ger.). Danach ist unter Einsatz von Laborverfahren (pH, org. Substanz, Wasserkapazität, Körnung, Austauschkapazität) eine Auswahl zu treffen. Wir halten eine Auswahl mittels Labormethoden für nicht erforderlich und damit aus Kostengründen für unverantwortlich. Die Auswahl (der von uns vorgeschlagenen Testbodenproben) läßt sich durch einen Bodenkundler mittels einfacher Feldmethoden treffen und zwar über die Plastizität (als Maß für die Bodenfeuchte), die Plastizität im feuchten Zustand (als Maß für den Tongehalt), die Bodenfarbe im feuchten Zustand (als Maß für den Huminstoffgehalt), das (im Felde einfach meßbare) pH, die Reaktion auf Säure (als Maß für den Kalkgehalt) sowie Humus- und Gefügeform (als Anhalt für die biologische Aktivität). Dabei wird jedes Geologische Landesamt gern Auskunft über Orte geben, an denen die vorgeschlagenen Böden erwartet werden können. Die ausgewählten Bodenproben sollten dann durch die oben genannten Laborverfahren charakterisiert werden.

Notwendig werdende Feldversuche bzw. Großsäulenversuche sollten im Falle geringer Beweglichkeit und gleichzeitig hoher Persistenz der Chemikalie auf bzw. mit einem tonreichen Ackerboden mit ausgeprägtem Absonderungsgefüge durchgeführt werden, z.B. einem Pelosol bzw. einer entwässerten Knickmarsch, um eine mögliche Grundwassergefährdung durch Verlagerung in Trockenrissen zu ergründen. Bei hoher Beweglichkeit wäre eine Rostbraunerde (mit einem Ap analog Probe 2) vorzuziehen.

### Literatur

- Beck, Th. (1978): Über die Eignung von Modellversuchen bei der Messung der biologischen Aktivität von Böden. Bayer. Landw. Jb. 50, 270-288.
- Blume, H.-P., N. Litz und H.W. Döring (1983): Adsorption, Percolation and Desorption Methods für Forecasting the Behaviour of Organic Chemicals in soils. Ecotoxicology and Environm. Safety 7, 204-215.
- Blume, H.-P., Z. Zimmermann und K.O. Münnich (1967): Tritium tagging of soil moisture: the water balance of forest soils. Intern. Atom. Energy Agency, Wien.
- Blume, H.-P., und E. Schlichting (1976): Zur Bezeichnung von Bodenhorizonten. Z. Pflanzenern., Bodenk. 139, 739-747.
- Chang, F.H. und F.E. Broadbend (1981): Influence of trace elements on carbon dioxide evolution from a yolo soil. Soil Sci. 132, 416-421.

- Domsch, K.H. (1963): Einflüsse von Pflanzenschutzmitteln auf die Bodenmikroflora. Mitt. Biolog. Bundesanst., Heft 107.
- Drewes, H. und H.-P. Blume (1977): Abbau, Bewegung und Sorption von Herbiziden in Böden. Landw. Forschung SH 33/II, 104-113.
- Ebing, K.W. (1979): Residue Behaviour of Chemicals in Soil. Test Guideline C 105/79 Ger.
- Greaves, M.P. und H.P. Malkomes (1980): Effects on soil microflora (P. 223-253). In: Hance, R.J. (Ed.): Interactions between herbicides and the soil. Academic Press, London.
- Greaves, M.P.; N.J. Poole; K.H. Domsch; G. Jagnow und W. Verstraete (1980): Recommended tests for assessing the side effects of pesticides on the soil microflora. Technical Report, Agricultural Research Council Weed Research Organization, 59, 15 S.
- Herms, U. und G. Brümmer (1980): Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. Landwirtsch. Forsch. 33, 408-423.
- Horak, O. (1982): Die Beziehung zwischen der pflanzlichen Aufnahme einiger Mikroelemente und deren wasserlöslichen Anteil im Boden. Landwirtsch. Forsch. SH 39, 404-414.
- Litz, N. und H.-P. Blume (1981): Herbizidbewegung bei unterschiedlichen Wasserspannungen. Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges. 30, 123-130.
- Kinrade, J.D. und J.C. van Loon (1974): Solvent Extraction for Use with Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analytical Chemistry, 46, Nr. 13, Nov.
- N.N. (1981): Adsorption/Desorption; OECD-Guideline for Testing of Chemicals 106.
- Runge, M. (1970): Untersuchung und Bestimmung der Mineralstickstoff-Nachlieferung am Standort. Flora 159, 233-257.
- Schlichting, E. und H.-P. Blume (1966): Bodenkundliches Praktikum. P. Parey, Hamburg.
- Schmid, R.R. und W. Pestemer (1980): Plant availability and uptake of herbicides from soil. (P. 179-201). In: Hance, R.J. (Ed.): Interactions between herbicides and the soil. Academic Press, London.
- Stadelmann, F.X.; S.K. Gupta; A. Rudaz and C. Stoeckli-Walter (1982): Wechselbeziehungen zwischen Bodenmikroorganismen und Cadmium in Labor- und Gefäßversuchen. Landwirtsch. Forsch. SH 39, 384-393.
- Wagner, R. (1969): Neue Aspekte der Stickstoffanalytik in der Wasserchemie. Vom Wasser 36, 263-318.